

Université de Montpellier 2

Dossier de Candidature pour l'obtention du diplôme d'Habilitation à Diriger des
Recherches (HDR)

Ecole Doctorale : Sciences des Procédés – Sciences de Aliments

Volume 1 : Présentation du candidat et des activités de recherche

Présenté et soutenu publiquement par :

Frédéric BONFILS

(Chercheur, CIRAD)

Le 11 janvier 2010

Etude de la mésostructure du caoutchouc naturel et
compréhension de son élaboration



Credit photo : Laurent

Composition du Jury

Jacques Alain PETIT, Prof. ENI de Tarbes

Guy MULLER, DR CNRS, Université de Rouen

Bernard THIBAUD, DR CNRS, Université de Montpellier

Redouane BORSALI, DR CNRS, CERMAV Grenoble

Robert HABIB, DR INRA, CIRAD Montpellier

Stéphane GUILBERT, Prof. Montpellier SupAgro

Rapporteur

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Remerciements

La recherche, tout comme le football, une autre de mes passions, doit rester le fruit d'une activité collective plus qu'individuelle. Je remercie donc très chaleureusement tous ceux qui ont contribué à m'aider sur le chemin de cette HDR.

Je remercie tout d'abord toutes les personnes qui m'ont soutenu dès le départ à l'université de Montpellier 2 (François SCHUE, Louis GIRAL, François MONGINOULT et René SAGNES).

Stéphane GUILBERT m'a accueilli dans son UMR et a su m'encourager pour soutenir cette HDR, je le remercie vivement pour cela.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à ceux qui m'ont accompagné, et aidé, au gré de mes recherches (Christian AYMARD, André COLLET, Eric DUBREUCQ, Jérôme SAINTE BEUVE, Laurent VAYSSE, ...).

Je n'oublierais pas les doctorants qui ont dû me « supporter » pendant de longues années et tout particulièrement Eugène EHABE, Suwaluk WINSUTHORN et Chandy KIM.

Je remercie enfin les membres de mon jury d'HDR sans qui je n'aurais pu passer la ligne d'arrivée de cette étape importante de la carrière d'un chercheur.

Un grand merci tout spécialement à Christine CHAR sans qui bien des expérimentations n'auraient pas pu avoir lieu.

Sommaire

CHAPITRE 1 : LE CANDIDAT	5
1.1 ETAT CIVIL	6
1.2 POSITION ADMINISTRATIVE ACTUELLE	6
1.3 FORMATION	6
1.4 PARCOURS SCIENTIFIQUE	6
1.5 PRODUCTION SCIENTIFIQUE / ADMINISTRATION DE LA RECHERCHE	9
1.5.1 ANIMATION D'UNE EQUIPE DE RECHERCHE	9
1.5.2 PUBLICATIONS	9
1.5.3 ACTIVITES D'ENCADREMENT ET DE FORMATION PAR LA RECHERCHE.	9
1.5.4 AUTRES ACTIVITES DE FORMATION.	11
1.5.5 EXPERTISE SCIENTIFIQUE	11
1.6 COLLABORATIONS	12
1.6.1 COLLABORATIONS ACADEMIQUES	12
1.6.2 COLLABORATIONS INDUSTRIELLES	12
1.6.3 PROJETS REGIONAUX	13
1.6.4 PROJETS EUROPEENS	13
1.7 LA QUALITE EN RECHERCHE	13
1.8 EXPERTISES TECHNIQUES	13
1.9 RESUME DES RECHERCHES PRESENTEES	15
2 CHAPITRE 2 : MES ACTIVITES DE RECHERCHE	18
2.1 INTRODUCTION	19
2.2 PREAMBULE SUR LES NIVEAUX DE STRUCTURE OU , UN EXEMPLE DE « QUADRATURE DU CERCLE » EN SCIENCE	20
2.2.1 MACROSTRUCTURE	20
2.2.2 MESOSTRUCTURE	20
2.2.3 MICROSTRUCTURE	21
2.3 LA MESOSTRUCTURE DU CAOUTCHOUC NATUREL	23
2.3.1 PREAMBULE	23
2.3.2 LA STRUCTURE MACROMOLECULAIRE	25
2.3.3 LE GEL	29
2.4 EVOLUTION DE LA MESOSTRUCTURE AU COURS DU PROCEDE DE MASTICATION	34

2.5 RELATION ENTRE LA MESOSTRUCTURE ET LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU CAOUTCHOUC NATUREL	36
<u>3 CHAPITRE 3 : MES PERSPECTIVES DE RECHERCHE</u>	<u>39</u>
3.1 INTRODUCTION	41
3.2 STRUCTURE ET COMPOSITION DES NANOAGREGATS ?	41
3.3 MECANISME(S) DE FORMATION DU GEL ?	41
3.4 MECANISME A L'ORIGINE DU DURCISSEMENT AU STOCKAGE ?	43
3.5 INFLUENCE DES MICRO-ORGANISMES SUR LA MESOSTRUCTURE ?	44
3.6 IMPACT DES INTERACTIONS A L'ORIGINE DU GEL SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ?	46
3.7 PERSPECTIVES PLUS GENERALES A MOYEN TERME	52
<u>REFERENCES</u>	<u>48</u>
<u>ANNEXE 1 : LISTE DETAILLEE DES PUBLICATIONS DU CANDIDAT</u>	<u>50</u>
<u>ANNEXE 2 : PROPRIETES SPECIFIQUES DU CAOUTCHOUC NATUREL</u>	<u>55</u>

Chapitre 1 : Le candidat

Il faut se garder de favoriser la formation universitaire et théorique par rapport à la mise en pratique, sous peine d'intellectualiser et d'étouffer les pratiques plus contemplatives. En revanche, trop insister sur l'application pratique au détriment de l'étude interdira de comprendre. L'équilibre, tout est là.

Le Dalaï Lama, extrait de « l'art du bonheur »

1.1 Etat civil

Né le 24 avril 1963, marié, 3 enfants

Adresse professionnelle : CIRAD - UMR 1208 Ingénierie des Agropolymères et Technologies Emergentes (IATE) - TA B 62/16 - 73, Rue Jean François Breton - 34398 Montpellier Cedex 5

Téléphone / fax : 04 67 61 44 30 / 04 67 61 65 47

E-mail : frederic.bonfils@cirad.fr

1.2 Position administrative actuelle

- Chercheur au Cirad depuis 1992
- Affecté à l'UMR Ingénierie des agropolymères et technologie émergentes (IATE, Cirad – INRA – Montpellier SupAgro – Université de Montpellier 2) depuis janvier 2007
- Rattaché à l'école doctorale *Science des Procédés - Sciences des Aliments* (Université de Montpellier 2, UM2)

1.3 Formation

1991 : Postdoctorat à l'Université de Manchester (12 mois) – Synthèse de molécules chirales par catalyse supportée.

1990 : Doctorat « Chimie des Matériaux », bourse MERT, Université de Montpellier II – Synthèse et étude de résines microlithographiques sensibles aux UV lointains et résistantes aux plasmas d'oxygène, en collaboration avec le CEA-LETI (Laboratoire d'Electroniques et des Technologies de l'Informatique, Grenoble).

1986 : DEA « Polymères, interfaces et état amorphe », Université de Montpellier 2

1985 : Maîtrise ès sciences « Chimie », Université de Montpellier 2

1.4 Parcours scientifique

L'ensemble de ma formation universitaire s'est déroulée à l'université de Montpellier. Après un premier cycle en chimie-biochimie, je me suis orienté vers la chimie pour me spécialiser sur les polymères lors du DEA, domaine qui m'attirait particulièrement. Le stage de DEA, en 1986, dans le laboratoire de Chimie Organique et Chimie Macromoléculaire (Professeurs François SCHUE et Louis GIRAL) m'a permis de m'initier à la synthèse et la caractérisation de polymères, en appui à un thésard (Sylvain MUNGRO). Le sujet concernait *la synthèse de polystyrènes chlorométhylés renfermant des radicaux tétrathiafulvalényl-phénoxy méthyles* pour des applications de polymères

conducteurs. L'obtention d'une bourse MERT en 1986 m'a offert l'opportunité de réaliser une thèse dans le même laboratoire sur un sujet similaire au DEA en collaboration avec le CEA-LETI (Laboratoire d'Electroniques et des Technologies de l'Informatique, Grenoble) : *synthèse et étude de résines microlithographiques sensibles aux UV lointains et résistantes aux plasmas d'oxygène*. Cette thèse m'a notamment permis de me sensibiliser à la complexité des mécanismes de la chimie en phase solide. Ces quatre années de formation à la recherche ont conforté ma volonté de devenir un chercheur. Après mon doctorat, en 1990, je suis donc parti un an en Angleterre (Université de Manchester, Professeur Philip HODGE) avec pour objectif principal d'améliorer nettement mes connaissances de la langue anglaise. Durant cette année, j'ai participé à un projet, financé par le British Council, relatif à *la catalyse de réactions chimiques par des catalyseurs supportés sur billes de polymères*.

En 1992, j'ai intégré le Cirad dans l'équipe de chimie-technologie du caoutchouc naturel au sein du programme hévéa avec pour principaux objectifs d'étudier la structure macromoléculaire du caoutchouc naturel et sa sensibilité à la thermo-oxydation. Le caoutchouc naturel est un produit d'origine biologique. Afin de bien appréhender les relations entre la structure et les propriétés du caoutchouc naturel, de part la complexité du produit, il était impératif d'adopter une approche pluridisciplinaire de la problématique. Par exemples : quel est le rôle des lectines du latex, à priori responsable de sa coagulation, dans la structuration du caoutchouc naturel ? Quels sont les implications des micro-organismes, et les enzymes associées, sur la dégradation des propriétés du caoutchouc naturel au cours de la maturation d'un coagulum de tasse¹ ? Ce besoin permanent de « zapping » scientifique (chimie, biochimie, rhéologie, physico-chimie, etc.), entraîne certes une certaine dispersion mais également enrichit un chercheur.

Depuis 2007, je participe aux activités des axes « réactivité et structuration sous contrainte des poudres et des agropolymères » et « Biotechnologie microbienne et enzymatique des lipides et des agropolymères » animés respectivement par Marie Hélène MOREL et Eric DUBREUCQ / Pierre VILLENEUVE au sein de l'UMR « Ingénierie des agropolymères et technologies émergentes » dirigée par Stéphane GUILBERT.

¹ Après la saignée, le latex va coaguler dans la tasse et donner ainsi un coagulum de tasse. Ce dernier va être stocké plusieurs semaines avant son usinage (**Figure 1**).

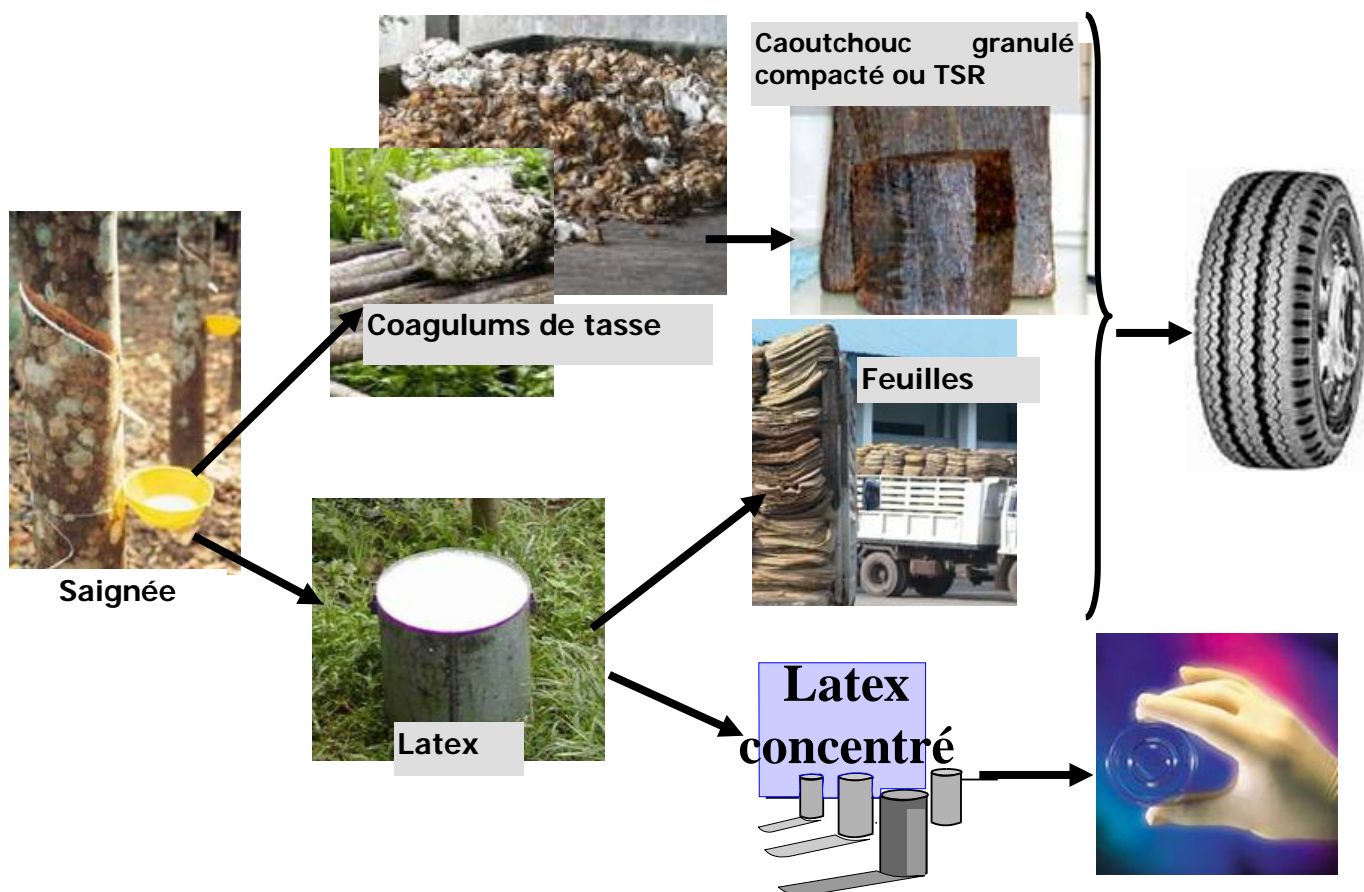


Figure 1 : Différents modes de récolte et principaux types de caoutchouc naturel commerciaux.

1.5 Production scientifique / administration de la recherche

1.5.1 Animation d'une équipe de recherche

De 2001 à 2005, j'ai animé l'équipe « caoutchouc naturel » (2 chercheurs, 1 à 2 ingénieurs, 1 technicienne et 2 ou 3 étudiants/an). J'ai initiée alors une approche *relations structure – propriété*, et développé le concept de *mésosstructure* pour le caoutchouc naturel, afin d'aborder notre problématique de recherche principale : la maîtrise de la « variabilité du caoutchouc naturel ».

Lors du recrutement en 2001 d'un jeune chercheur dans l'équipe (Laurent VAYSSE), j'ai notamment défini, avec Jérôme SAINTE BEUVE, les nouvelles orientations à développer dans le cadre de nos recherches. Dans un premier temps, en 2001, ces nouvelles activités ciblaient l'implication des composés lipidiques dans la variabilité du caoutchouc naturel. Dans un deuxième temps, en 2005, nous avons avec Laurent VAYSSE étendu ces activités aux phénomènes biochimiques et microbiologiques impliqués, lors de la maturation d'un coagulum de tasse, dans la variabilité du caoutchouc naturel (**Figure 1**) [O2]²).

1.5.2 Publications

- Journaux à facteur d'impact : 25 dont 11 en tant que principal auteur, dans 14 revues différentes
- Autres journaux : 7 dont 3 en tant que principal auteur
- Chapitre d'ouvrage : 3
- Communications congrès (conférencier) / posters : 8(1) / 2

Le détail est donné en annexe 1.

1.5.3 Activités d'encadrement et de formation par la recherche.

Encadrements de thèses (6)

Dans la liste qui suit, pour les thèses 2 et 6, j'ai défini le sujet (problématiques, objectifs, etc.) et encadré le doctorant en m'appuyant sur un comité de thèse. Pour la thèse de M^{lle} Chalao THEPCHALERM, qui vient de démarrer, j'ai défini le sujet (problématiques, objectifs, etc.) et codirigerai le doctorant avec Charoen NAKASON, spécialiste de la rhéologie, de l'université Prince of Songkla (Thaïlande).

² Les références personnelles données dans ce document sont référencées par une lettre et un numéro correspondant à la liste des publications du candidat donnée en annexe 1.

Pour les autres thèses, j'ai participé à la définition du sujet, aux comités de thèse et appuyé le doctorant dans mon domaine de compétence (structure du caoutchouc naturel, oxydation).

1. THEPCHALERM Chalao, Storage hardening of natural rubber: molecular mechanisms involved, role of lectins and influence on rheological behavior, soutenance prévue en 2012.
2. KIM Chandy, 2009, Etude de la mésostructure du Caoutchouc Naturel par SEC-MALLS, relation avec les propriétés rhéologiques (Montpellier SupAgro, 80%).
3. INTAPUN Jutharat, 2009, Caractérisation physico-chimique et biochimique de la maturation des coagula de tasse de caoutchouc naturel thaïlandais, relations avec les propriétés (Montpellier SupAgro, 20%).
4. LIENGPRAYOON Siriluck, 2008, Characterization of lipid composition of sheet rubber from Hevea brasiliensis and relations with its structure and properties (Montpellier SupAgro, 20%)
5. WISUNTHORN Suwaluck, 2005, Etude de l'élaboration par séchage contrôlé et des propriétés fonctionnelles de films à base de latex naturel d'hévéa brasiliensis (UM2, 25%).
6. EHABE Eugène Ejolle, 2004, La structure du caoutchouc naturel : élaboration, évolution au cours de la mastication et prédiction à l'aide du viscosimètre Mooney (UM2, 80 %).

DEA – Ingénieurs – Maîtrise (7)

1. KIM Chandy, 2003, Mécanisme d'action de l'hydroxylamine dans la stabilisation du caoutchouc naturel et implication sur la vulcanisation (DEA Matériaux, UM2).
2. SALLES Olivier, 2000, Evolution de la microstructure du CN au cours du malaxage sur mélangeur à cylindres et interne (Maîtrise Matériaux, UM2).
3. PLACE Eric, 1999, Evolution de la viscosité Mooney en fonction des conditions de mélangeage (Ingénieur Matériaux ISIM, UM2)
4. NGOLEMASSANGO Frederick, 1999, Relationship between Mooney viscosity and macromolecular structure of thermally degraded natural rubber (Master in Chemistry, University of Buea, Cameroun).
5. AGUIA Hippolyte Kattou, 1997, Etude de l'oxydation du caoutchouc naturel par analyse enthalpique différentielle (DEA, UM2).
6. HENNERESSE Philippe, 1996, Evolution du PRI du caoutchouc naturel en fonction du traitement chimique en tasse (Ingénieur, IFOCA).

7. VIDAL Pierre, 1995, Recherche d'une activité lipoxygénase dans le latex de caoutchouc naturel (Maîtrise de biochimie, UM2)

Autres (DUT, BTS, etc.) (9)

1. DELPUECH Elodie, 2009, Recherche de QTLs associés à la structure macromoléculaire du caoutchouc naturel (Licence Pro Elaboration et technologie de matériaux polymères organiques, UM2)
2. TALHA Najat, 2008, Etude de la structure du caoutchouc naturel, relation avec les paramètres obtenus en rhéologie en mode dynamique (Licence Pro Elaboration et technologie de matériaux polymères organiques, UM2)
3. MONSERAT Sandrine, 2003, Contribution à l'analyse des lipides dans le Caoutchouc Naturel (DUT Chimie, UM2)
4. ROTURIER Pascaline, 2001, La consistance Mooney a-t-elle été suffisamment exploitée pour la caractérisation du caoutchouc naturel ? (Licence Pro Matériaux)
5. CUMINAL Séverine, 2000, Dosage du SHA et des AGL dans le caoutchouc naturel (DUT Chimie, UM2)
6. ROUCH Marlène, 1999, Etude de la farine de coton par DSC : Influence de la teneur en eau et des lipides sur des farines et des pâtes (DUT Chimie, UM2)
7. DELCOURT Virginie, 1998, Etude de la viscosité en solution du caoutchouc naturel (DUT Chimie, UM2)
8. BIZOT Cédric, 1998, Dosage des hydroperoxydes dans le caoutchouc naturel (DUT Chimie, UM2)
9. GAMBA Sandrine, 1996, Relations entre la plasticité Wallace et la structure macromoléculaire du caoutchouc naturel (DU Chimie des Matériaux, UM2)

1.5.4 Autres activités de formation.

Le laboratoire a reçu également un certain nombre de stagiaires des pays producteurs de caoutchouc naturel qui venaient se former aux méthodes du contrôle de la qualité du caoutchouc naturel (norme ISO 2000).

1.5.5 Expertise scientifique

Je suis régulièrement sollicité pour l'évaluation d'articles, assez souvent relatifs au caoutchouc naturel, proposés à *Polymer International*, depuis 2000 environ une quinzaine de manuscrits ont été revus. Je revois également des articles pour *Journal of Chromatography A* (JCA) et *Journal of Applied Polymer Science* depuis 2008.

1.6 Collaborations

Mon travail de recherche m'amène bien entendu à collaborer avec certains collègues de mon UMR (Marie Hélène MOREL et Eric DUBREUCQ), ainsi qu'avec des collègues d'autres UR s'intéressant à l'Hévéa (UMR-DAP : André CLEMENT-DEMANGE, projet : héritabilité de la structure macromoléculaire mais aussi UPR34 : Régis LACOTE, « exploitation et saignée de l'hévéa » dans le cadre du futur projet sur l'implication des lectines sur la structuration du gel dans le caoutchouc naturel). J'ai évidemment des relations privilégiées avec les membres de l'équipe « caoutchouc naturel » (Jérôme SAINT BEUVE et Laurent VAYSSE). Avec mon collègue Serge PALU de l'UMR « Génie des Procédés et Elaboration de Bioproduits » (GPEB), je m'intéresse à la structure du caoutchouc de Guayule et, son évolution au cours de divers procédés (récolte, environnement, extraction, etc.). Nous réfléchissons avec mon collègue Patrick ROUSSET (UPR Biomasse –énergie, Cirad) à l'étude de la spéciation du phosphore dans le bois.

1.6.1 Collaborations Académiques

- Université de Prince of Songkla en Thaïlande (Suwaluk WINSUTHORN, Charoen NAKASON)
- Institut de Recherche Agronomique pour le Développement (IRAD), Cameroun (Eugène EHABE)
- Université de Wageningen, Hollande (Karin MOLENVELD)
- Université de Montpellier 2 (André COLLET, Céline POCHAT-BOHATIER, André DERATANI)
- Université de Kasetsart, Thaïlande (Siriluk LIENGPRAYOON),
- Université de Buéa, Cameroun (Frederick NGOLÉMASANGO)
- ENSAM Paris (Jacques VERDU)

1.6.2 Collaborations Industrielles

La principale collaboration dans ce domaine concerne la société Michelin. Avec leur Service « Matériaux », nous nous sommes intéressés à l'influence du clone, ou variété, d'hévéa sur les relations structure – propriété. Actuellement, je participe à un projet animé par mon collègue Jérôme SAINT BEUVE en collaboration avec le Service « Plantations » de Michelin sur la problématique sensibilité du caoutchouc naturel à la thermo-oxydation.

Je tiens à remercier Stéphane COCARD et Bernard CANTALOUBE pour les nombreux conseils et discussions concernant la rhéologie en général et celle du caoutchouc naturel en particulier.

1.6.3 Projets Régionaux

J'ai participé au projet piloté par Eric Dubreucq de la plateforme « Caractérisation de lipides et polymères hydrophobes bruts et bio-transformés issus des plantes (PlantLiPol-Green) » financée par le RTRA *Agropolis fondation* et qui sera mise en place en 2009. J'ai notamment proposé d'orienter cette plateforme sur la spéciation des éléments minéraux dans les matrices végétales et plus particulièrement leurs macromolécules constitutives. L'approche consiste à utiliser comme détecteur après une méthode séparative (SEC, A4F, etc.) un spectromètre de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS). Je reviendrais sur cet aspect dans les perspectives proposées pour la suite de ma carrière dans le chapitre 3 (Cf. § 3. 3, p. 45).

1.6.4 Projets Européens

Je participe au projet PEARLS (FP7, Production and Exploitation of Alternative Rubber and Latex Sources) démarré en juin 2008 et piloté au Cirad par Serge PALU (UMR GPEB, UM2). J'interviens sur l'étude de la mésostructure du caoutchouc naturel provenant de Guayule (*Parthenium argentatum*) et de pissenlit Russe (*Taraxacum koksaghyz*).

1.7 La qualité en recherche

Nous avons débuté cette aventure avec Christine CHAR en 2003 et avons choisi la norme ISO 9001 comme référentiel. Parmi les trois processus dans lesquels nous étions impliqués, recherche, transfert de connaissances et expertise/prestation d'analyses, seuls les deux derniers sont certifiés depuis 2006.

Je tiens à remercier Mathieu WEIL pour son appui important, les nombreux collègues pour leurs audits internes, André ROUZIERE et Léandre MAS pour leur soutien.

1.8 Expertises techniques

Appui aux industriels

J'apporte mon expertise sur la qualité du caoutchouc naturel brut à divers industriels, utilisateurs ou négociants de caoutchouc naturel, confrontés à des problèmes liés à la variabilité du produit.

A titre d'exemples : SNECMA, Métaldyne, SPCV, EDF-MAN, SDE, etc...

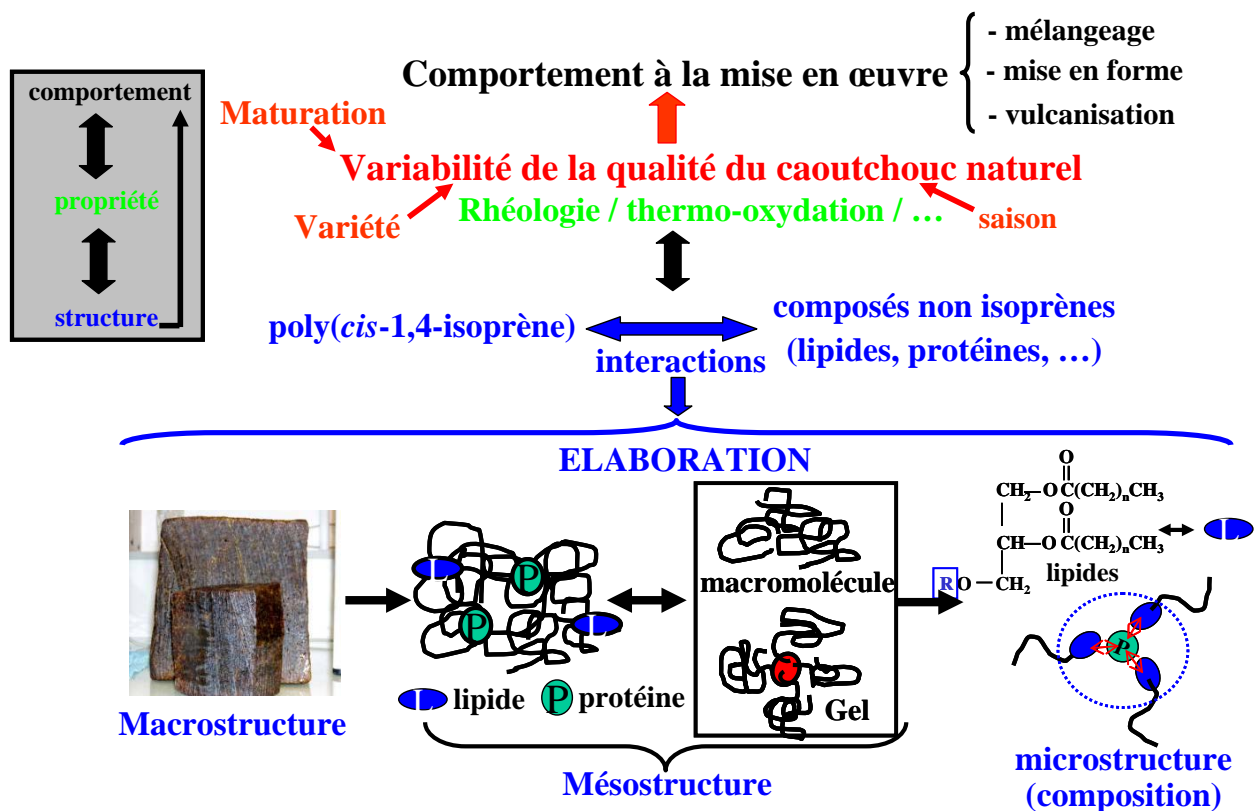


Figure 2 : Représentation schématique de la problématique de recherche.

Appui technique

Dans le cadre du projet de support à la certification et la commercialisation du caoutchouc naturel Cambodgien (PRCC, 2006-2007), financé par l'AFD, j'étais en charge du volet de formations relatives au contrôle qualité du caoutchouc naturel selon les normes ISO2000 et SMR (normes internationales spécifiques au caoutchouc naturel). Le chef du projet était Jérôme Sainte Beuve. Ces formations, au Cambodge, s'adressaient aux agents de l'Institut de Recherche sur le Caoutchouc au Cambodge (IRCC) et à ceux des principales compagnies produisant du caoutchouc naturel.

J'ai participé en 2001 à la validation de la norme ISO16564 : « Rubber, raw natural — Determination of average molecular mass and molecular-mass distribution by size exclusion chromatography (SEC) ».

1.9 Résumé des recherches présentées

Le caoutchouc naturel est un produit d'origine biologique. Ceci lui confère une certaine variabilité par rapport à ses concurrents synthétiques. L'expression générique « variabilité du caoutchouc naturel » est utilisée pour exprimer la variabilité du comportement du caoutchouc naturel lors des différentes étapes du procédé de transformation du produit brut en produit fini (**Figure 2**). Les propriétés rhéologiques du mélange obtenu, après l'étape de mélangeage, vont évidemment conditionner le bon déroulement de l'étape de mise en forme (extrusion, injection). Le comportement du caoutchouc naturel dans le mélangeur va dépendre de ses **propriétés rhéologiques**, et donc de sa **structure** initiale à l'entrée dans le mélangeur, mais aussi de la cinétique de dégradation (thermo-oxydation, cisaillement mécanique) du caoutchouc dans le mélangeur. Pour prévoir cela, il existe des indicateurs normalisés de qualité, déterminés sur le caoutchouc naturel brut (norme ISO 2000) : la plasticité Wallace³ (P_0), la viscosité Mooney⁴ (V_R) et l'indice de rétention de la plasticité⁵ (PRI). Ces indicateurs sont

³ La plasticité Wallace ou P_0 consiste à mesurer, après fluage pendant 15 secondes sous une contrainte fixe (100 N), à 100°C, l'épaisseur résiduelle d'une éprouvette de caoutchouc. Cette mesure renseigne globalement sur l'aptitude au mélangeage du caoutchouc (norme ISO 2007).

⁴ La viscosité Mooney est la mesure du couple de résistance occasionné par une éprouvette de caoutchouc moulé dans un rotor tournant à 2 tr/min, une vitesse de cisaillement d'environ $1,5 \text{ s}^{-1}$, à 100°C. L'échantillon est préchauffé pendant 1 minute et cisailé de façon continue pendant 4 minutes (norme ISO 289).

considérés comme nécessaires mais pas suffisants. La P_0 , ou la V_R , mesures rhéologiques, permettent en théorie d'apprécier sommairement les propriétés d'écoulement du caoutchouc naturel ; le PRI va renseigner sur sa sensibilité à la thermo-oxydation.

La qualité du caoutchouc naturel brut va dépendre des procédés de production (temps de maturation des coagulums, température de séchage, etc.), de déterminants agronomiques, notamment le clone (variété), et de la saison ([02]).

La principale finalité de mes recherches concernait donc l'identification de nouveaux indicateurs qualité, plus pertinents que la plasticité Wallace (P_0), pour mieux contrôler la variabilité du caoutchouc naturel. Pour cela, j'ai adopté une approche d'étude des *relations structure – propriété – comportement* (**Figure 2**) et conceptualisé la structure du caoutchouc naturel en trois niveaux : *macrostructure, mésostructure et microstructure* (**Figure 2**). Je reviendrais plus en détails sur les niveaux de structure dans le chapitre 2.

Il était donc nécessaire de comprendre pourquoi deux échantillons de caoutchouc naturel de même P_0 (même réponse macroscopique rhéologique) entrant dans un mélangeur donnaient, après un cycle de mélangeage, des mélanges à viscosité Mooney différentes⁶ (réponses macroscopiques rhéologiques différentes) ou, des mélanges de même viscosité Mooney mais avec des comportements en extrusion différents. L'hypothèse de travail la plus évidente était de considérer que ces deux échantillons de caoutchouc naturel brut, bien qu'ayant la même réponse macroscopique (Plasticité Wallace ou viscosité Mooney), présentaient des mésostructures différentes.

La stratégie de recherche mise en place a donc consisté à :

- **caractériser la mésostructure** (structure macromoléculaire et agrégats ou gel) du caoutchouc naturel, et étudier son évolution au cours du procédé de mastication [P15] ; dans cette démarche de qualification de la mésostructure [O1] [P20] [P23], je me suis également penché sur son élaboration, notamment tenter de comprendre les mécanismes de formation de la structure associative (gel) [P11] [P25].
- **mieux comprendre les relations entre la plasticité Wallace (P_0), ou la viscosité Mooney (V_R), et la mésostructure**, pour prédire la variabilité du

⁵ Le PRI, rapport de la plasticité Wallace après vieillissement oxydatif (30 min à 140°C) sur la P_0 , permet de connaître la sensibilité du caoutchouc à la thermo-oxydation (norme ISO 2930).

⁶ L'industriel contrôle la viscosité Mooney de son mélange avant l'étape de mise en forme. Elle doit être dans une fourchette définie pour pouvoir extruder, ou injecter, le mélange. Parfois, bien que la viscosité Mooney obtenue entre dans les spécifications pour la mise en forme, le produit fini sera non conforme...

caoutchouc naturel. Deux échantillons de caoutchouc naturel de même P_0 (« iso-réponse » rhéologique, $P_{0,1} = P_{0,2}$) présentaient des mésostructures différentes ($M_{w1} < M_{w2}$, $\%Gel_1 > \%Gel_2$) a été l'hypothèse de travail. Après une première étape exploratoire, orientée sur les relations entre la plasticité Wallace (P_0) et la mésostructure du caoutchouc naturel pour des échantillons de caoutchouc naturel de toutes origines [P7], nous nous sommes focalisés sur l'étude des relations entre la mésostructure et la viscosité Mooney (V_R) [P12], notamment pour des échantillons modèles de caoutchouc « iso-gel » à viscosité stabilisée⁷ ou TSR5CV60 dans le jargon du caoutchouc (simplification du problème) [P22].

Hormis ce chapitre concernant une présentation générale du candidat et de la problématique de recherche, deux autres chapitres constitueront le document de mon HDR. Le deuxième chapitre débutera par un préambule sur les niveaux de structure, afin de définir la mésostructure du caoutchouc naturel, suivi d'une présentation des résultats les plus significatifs de mes recherches, en les positionnant par rapport à la littérature. Le troisième chapitre sera consacré aux perspectives de recherche en se focalisant sur les principales questions qui, à mon avis, méritent d'être approfondie dans le futur.

⁷ Ce type de grade commercial (TSR5CV60) est exempt de durcissement au stockage, le latex est traité au sulfate d'hydroxylamine avant coagulation. Il renferme ainsi moins de gel et la structure est « stabilisée » dans le temps. Le durcissement au stockage, phénomène absent pour les élastomères synthétiques, amplifie la formation de gel dans le caoutchouc naturel. C'est un phénomène lent, plusieurs mois sont nécessaire pour atteindre un équilibre, qui s'exprime d'autant plus vite que l'humidité relative est faible.

Chapitre 2 : Mes activités de recherche

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi !

Albert Einstein

2.1 Introduction

La compréhension et/ou la prévision des propriétés, et du comportement, d'un polymère, ou d'un autre produit d'ailleurs (médicament, aliment, etc.), nécessite l'étude de sa structure ; par exemple : comment modifier la structure pour améliorer, ou changer, les propriétés ?

Les propriétés rhéologiques du caoutchouc naturel d'*Hevea brasiliensis* diffèrent nettement de celles d'un polyisoprène synthétique et même du caoutchouc de Guayule [1] [2]. En particulier, la viscosité est plus grande et la vitesse de relaxation plus lente pour le caoutchouc naturel d'hévéa. Ces propriétés spécifiques ont été attribuées à la présence de gel [3] [4] et de ramifications longues sur les macromolécules de polyisoprène [5].

La structure implique toujours une notion d'organisation à courte, moyenne et longue distance. Les différentes terminologies utilisées pour qualifier les différentes échelles de structure en science des matériaux sont :

- 1) échelles moléculaire, macromoléculaire et supramoléculaire,
- 2) microstructure - mésostructure – macrostructure⁸.

Les termes microstructure, mésostructure et macrostructure ne sont pas définis par l'IUPAC. En science des polymères, c'est seulement le terme microstructure qui est défini, mais pas toujours de la même façon ... On trouve plus rarement dans la littérature les termes mésostructure et macrostructure. Globalement, la microstructure correspond à l'échelle moléculaire, mais pas toujours, la mésostructure ou, niveau/propriétés mésoscopique, est une notion que l'on rencontre essentiellement dans le domaine des matériaux poreux. La macrostructure peut être assimilée à l'échelle supramoléculaire, mais parfois elle l'est à l'échelle macromoléculaire ...

L'étude d'un matériau, tel que le caoutchouc naturel, nécessite de définir les différents niveaux de structure. Nous avons choisi de les définir en termes de microstructure, de mésostructure et de macrostructure. Nous allons donc tout d'abord définir ces différents termes, pour le caoutchouc naturel, et ensuite présenter brièvement nos recherches concernant la mésostructure du caoutchouc naturel.

⁸ On trouve également : échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique (« macroscale », « mesoscale » et « microscale » en anglais)

2.2 Préambule sur les niveaux de structure ou , un exemple de « quadrature du cercle » en science

2.2.1 Macrostructure

La notion de macrostructure est utilisée dans diverses disciplines (sociologie, linguistique, métallurgie, etc.) afin de distinguer la structure globale (à grande échelle) de la structure locale ou microstructure (à petite échelle).

Nous avons donc défini la macrostructure du caoutchouc naturel par : *le matériau brut d'usage, supposé homogène, pris dans sa globalité et peu ou pas déstructuré*. Elle peut être confondue avec l'échelle supramoléculaire telle que définie par Jacques Verdu [6].

2.2.2 Mésostructure

En science des matériaux, on trouvait essentiellement le couple macrostructure – microstructure. Pour le caoutchouc naturel, ces deux termes me paraissaient insuffisants. Par analogie avec l'économie qui avait introduit le terme de mésoéconomie, niveau intermédiaire entre la macroéconomie et la microéconomie, j'ai ajouté la notion de mésostructure. En fait, le terme de mésostructure était essentiellement rencontré dans le domaine des matériaux poreux (filtres, tamis, catalyseurs). Ces matériaux sont classifiés selon la taille de leurs pores en : microporeux (largeur < 2 nm), mésoporeux ($2 < l < 50$ nm) et macroporeux (50 nm-1 μ m). La notion de mésostructure était donc propre à ce domaine scientifique mais depuis le début des années 2000 le concept semble migrer vers l'étude des matériaux multiphasés notamment de certains copolymères semi-cristallins [7] [8].

La mésostructure peut donc se définir par : structure intermédiaire entre la macrostructure et la microstructure. C'est très certainement le niveau le plus délicat à définir et très dépendant des finalités de l'étude du produit ou/et du produit lui même.

Pour le caoutchouc naturel, la mésostructure correspond à la structure macromoléculaire⁹ et aux agrégats formés par l'association de macromolécules de poly(*cis*-1,4-isoprène) (le gel).

Dans l'étude des relations structure – propriété du caoutchouc naturel, la mésostructure est très importante. Elle concerne à la fois l'échelle macromoléculaire (taille, conformation et architecture des macromolécules) mais aussi l'échelle supramoléculaire (agrégats complexes entre macromolécules). Cette structure associative

⁹ Structure macromoléculaire : taille (masses molaires, distribution...), conformation (arrangement spatial) et architecture (ramifications ou pas).

est très probablement une clé de certaines propriétés spécifiques du caoutchouc naturel (d'hévéa) (Cf. annexe 2). Nous reviendrons plus en détails sur la mésostructure du caoutchouc naturel, après avoir défini sa microstructure.

2.2.3 Microstructure

Ce terme est bien entendu souvent utilisé pour l'étude de la structure par microscopie, notamment en science des aliments [9]. Étonnamment, en science des polymères la microstructure ne se réfère pas à cette notion, du moins dans de nombreux livres.

Pour un polymère, la définition de la microstructure varie selon les auteurs. Koenig [10], et ensuite Sperling [11], considèrent que la microstructure concerne la composition (chimique), la configuration¹⁰ et la conformation¹¹ de la chaîne. La conformation à deux significations (note de bas de page n°11), l'une concerne l'étude de la chaîne à l'échelle moléculaire et l'autre à l'échelle macromoléculaire. Mirau et al. [12] proposent : *la façon précise dont les monomères sont liés les uns aux autres pour former un polymère*. Il s'agit donc de déterminer la configuration de la chaîne, les différents arrangements ou isoméries possibles le long de la chaîne (tacticité, enchaînement des monomères queue-queue, tête-tête, ramifications, etc.). Cette définition correspond à la structure chimique (structure moléculaire et ordre dans la chaîne telle que définie par J Verdu [6]). Pour d'autres [13], la microstructure concerne l'architecture du polymère et la distribution des masses molaires.

Pour le caoutchouc naturel, la microstructure concerne la structure chimique des macromolécules de poly(cis-1,4-isoprène) mais aussi la composition en constituants non isoprènes (lipides, protéines, ...) et leur structure chimique.

Les interactions de certains composés non isoprènes avec les macromolécules de poly(cis-1,4-isoprène) ont un rôle très important dans la structure associative du caoutchouc naturel, et donc la mésostructure.

¹⁰ Configuration : organisation des atomes, et des groupements chimiques, le long de la chaîne (isomérie, tacticité) [11].

¹¹ Conformation : 1) différents arrangements des atomes, et des groupements chimiques, par rotation autour d'une liaison simple ; 2) la forme à grande échelle de la chaîne entière ou partielle [11].

Concernant la structure chimique des macromolécules de poly(*cis*-1,4-isoprène), des études par RMN ^{13}C réalisées par l'équipe de Tanaka [14] ont permis de confirmer la structure théorique dans le cas de très nombreuses plantes renfermant du latex (tournesol, lactaires, *Ficus elastica*, etc.). Le groupement α est bien terminé par un hydroxyle (OH), ou un acide gras. Le groupement terminal ω est constitué d'un groupe diméthylallyle lié à deux ou trois unités trans-isoprène (**Figure 3**). Par contre, pour le polyisoprène de l'hévéa, la structure chimique des deux groupements terminaux n'a pu être identifiée à ce jour. La fonction hydroxyle et le groupe diméthylallyle n'ont pas été mis en évidence par RMN. Une protéine serait liée au groupement diméthylallyle (groupement ω) et un phospholipide, à l'autre extrémité (**Figure 3**) [14]. Nous reviendrons longuement sur cet aspect dans les parties suivantes car ces deux groupements terminaux seraient la clé de la structure associative du caoutchouc naturel, et donc de l'agrégation des chaînes de polyisoprène.

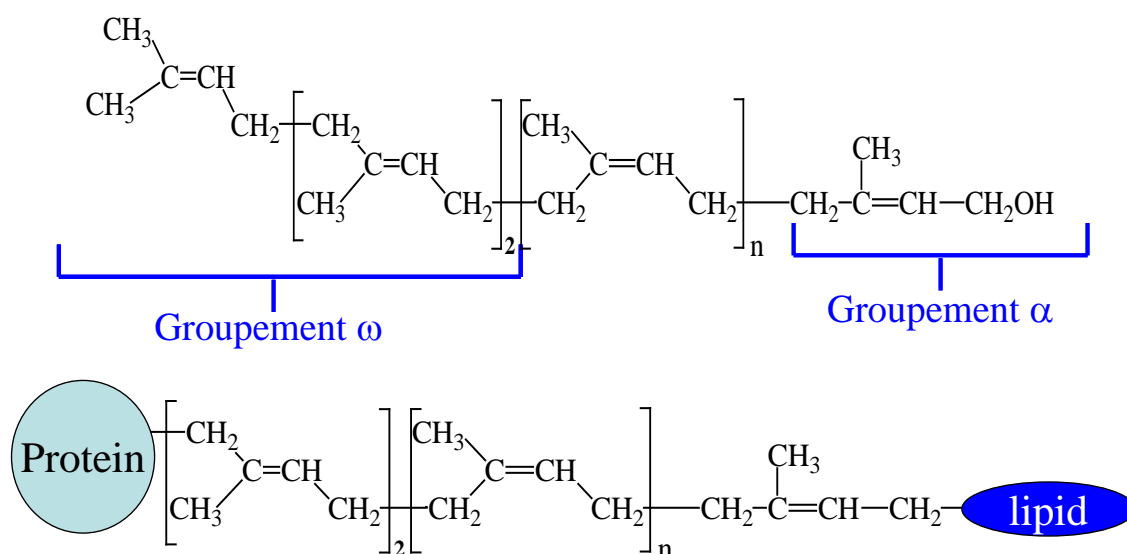


Figure 3 : Structure du poly(*cis*-1,4-isoprène) dans (a) certaines plantes à latex, (b) l'*Hevea brasiliensis* [14].

2.3 La mésostructure du caoutchouc naturel

2.3.1 Préambule

Le caoutchouc naturel se différencie fortement de ses homologues synthétiques par sa mésostructure associative (**Figure 4**). Cette mésostructure associative est détruite progressivement et en partie lors de la mise en solution dans un solvant classique du polyisoprène (cyclohexane, tétrahydrofurane, ...). Mais, une proportion de caoutchouc naturel reste insoluble dans ces solvants, fraction communément appelée la phase gel. Après une période donnée de solubilisation (7 à 14 jours), la solution de caoutchouc naturel est centrifugée afin d'éliminer une partie du gel (macrogel pour certains, gel apparent pour d'autres ou encore gel mou). La solution ainsi obtenue est ensuite filtrée (porosité 1 μm) pour se débarrasser des microagrégats encore présents (microgel ou gel dur ou gel vrai, selon les auteurs) puis injectées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

La mésostructure du caoutchouc naturel peut donc être segmentée en trois composantes :

- ✓ les chaînes de polyisoprène solubles, caractérisées par la structure macromoléculaire (longueur moyenne des chaînes ou masse molaire moyenne, distribution des masses molaires, taux de branchements des chaînes, etc.),
- ✓ le microgel,
- ✓ le macrogel.

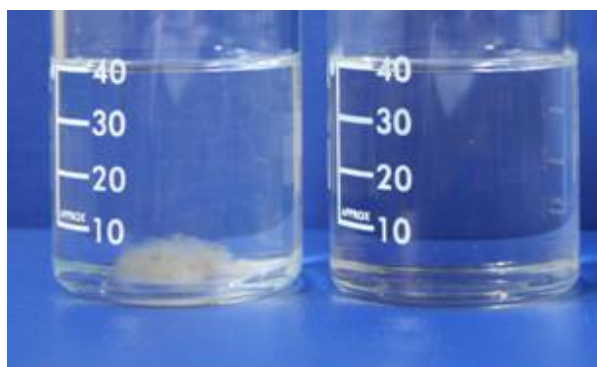


Figure 4 : Photo d'un échantillon de caoutchouc naturel (gauche) et d'un échantillon de polyisoprène synthétique (IR305, droite) après 24 heures en solution dans le THF.

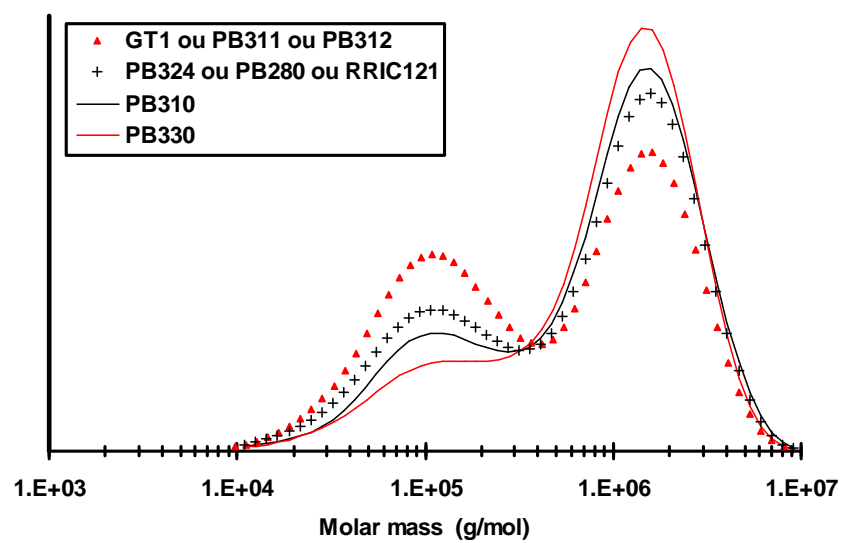


Figure 5 : Exemple de distributions des masses molaires natives (DMM₀) pour certains clones d'hévéa.

2.3.2 La structure macromoléculaire

On sait depuis 1972 [15] que la distribution des masses molaires natives (DMM_0^{12}) du caoutchouc naturel varie selon le clone (la variété) d'hévéa. Mais c'est seulement depuis la fin des années 1990, suite à nos travaux, que la DMM_0 du caoutchouc naturel a été perçue comme un critère important pour prévoir un certain nombre de propriétés du caoutchouc naturel [16] [P29]. En effet, selon le clone, la DMM_0 pourra varier entre deux extrêmes : bimodale ou quasi-unimodale (**Figure 5**) et cette particularité va conditionner les propriétés du caoutchouc naturel usiné [16] [P29].

La présence de ramifications (nombre, longueur, etc.) sur la chaîne principale est également un paramètre important pour les propriétés rhéologiques d'un polymère. Les ramifications longues dans le caoutchouc naturel ont été étudiées par plusieurs équipes après fractionnement par précipitations successives [17] [5] [18]. Les différentes fractions furent caractérisées en couplant des mesures par SEC et par viscosimétrie (viscosité intrinsèque, $[\eta]$) [17] [5], ou en combinant des mesures par RMN et par osmométrie [18], voire en utilisant la constante d'Huggins (k_H), à tort, comme un indicateur du taux de ramifications [19]. Les relations de Zimm et Kilb leur permirent de déterminer le nombre de ramifications par macromolécule (m_4). Les valeurs de m_4 variaient avec la masse molaire moyenne en poids (M_w) et la purification du caoutchouc naturel (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Nombre de ramifications par macromolécule (m_4) pour des échantillons de caoutchouc naturel après fractionnement par précipitations successives

Type de caoutchouc naturel	m_4 (M_w , kg/mol)	auteurs
Non purifié	2.4 (361) à 4.9 (2 450)	Angulo Sanchez et al [17]
Non purifié	0.6 (420) à 6.4 (2 240)	Fuller et Fulton [5]
Déprotéiné	0.3 à 1.3	Tangpakdee et al. [18]
Méthanolysé	0	Tangpakdee et al. [18]

¹² La DMM_0 est la DMM du caoutchouc naturel à la sortie de l'arbre, elle n'a subi aucune modification liée aux procédés post-récolte (coagulation, maturation, usinage, etc.). Le film obtenu à partir du latex, fraîchement récolté, ne subit aucun traitement sévère (séchage à 30°C sous vide) et permet ainsi d'accéder à la structure macromoléculaire native.

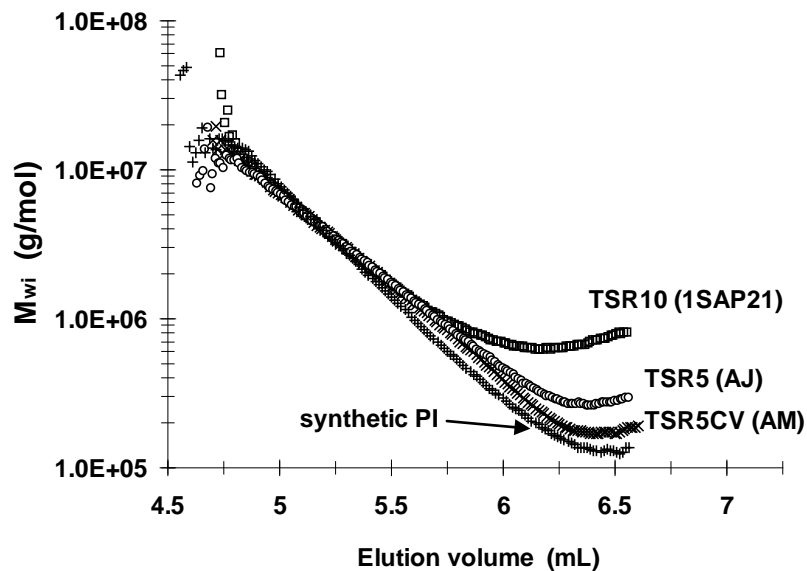


Figure 6 : Masse molaire moyenne en poids (M_w) en fonction du volume d'élution pour trois échantillons de caoutchouc naturel et un de polyisoprène synthétique (Natsyn2200).

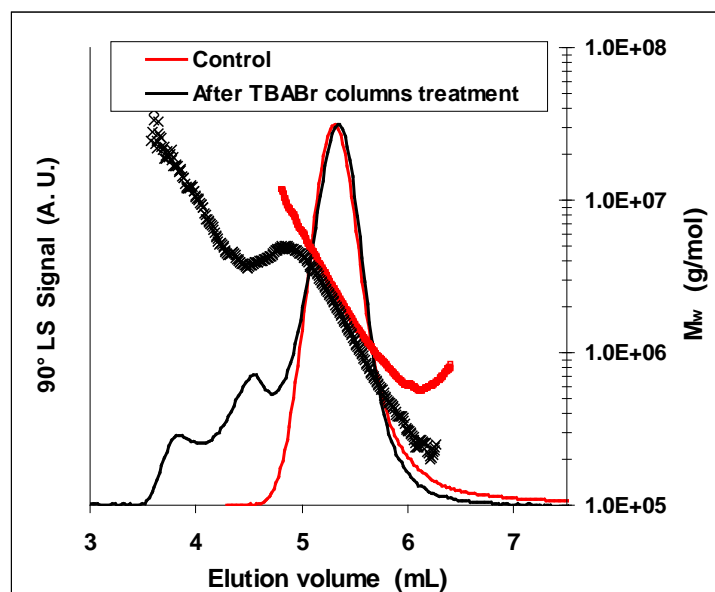


Figure 7 : Chromatogramme montrant le signal de la diffusion de la lumière (LS, 90°) ainsi que les M_w en fonction du volume d'élution pour l'échantillon 1SAP21 injecté en THF pur (solvant et phase mobile) avant (rouge, control) et après (noir) traitement des colonnes avec le bromure de tétrabutylammonium (3g/L) 24 heures avant injection.

Aujourd'hui, l'outil idéal pour l'étude du taux de ramifications d'un polymère est le couplage de la SEC à un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (MALS ou Multi-Angular Light Scattering). Le détecteur à diffusion de la lumière permet de déterminer la M_w absolue, ainsi que le rayon de giration ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$ ou R_g) pour chaque tranche, ou temps d'élution, du chromatogramme. On suppose bien entendu que chaque tranche du chromatogramme est monodisperse en taille, ce qui n'est pas toujours le cas comme nous le verrons par la suite pour le caoutchouc naturel. Cette combinaison de la M_w et d'un paramètre lié à la taille de la macromolécule (R_g), pour des polymères polydisperses, donne des informations sur la conformation (forme) de la chaînes (exposant de Flory, ν , Eq. 1) ainsi que sur le taux et la distribution des ramifications.

$$R_g = A M_w^\nu \quad \text{Eq. 1}$$

avec R_g le rayon de giration, M_w la masse molaire moyenne en poids, ν l'exposant de Flory et A une constante

Les premières études de la mésostructure du caoutchouc naturel par SEC-MALS ont été réalisées au laboratoire dans le cadre de la thèse de Chandy Kim [20] [P20]. Contrairement à des poly(*cis*-1,4-isoprène) synthétiques, les échantillons de caoutchouc naturel présentaient des « élutions anormales ». Après un certain temps d'élution, les masses molaires des macromolécules au lieu de continuer à décroître augmentaient avec le temps d'élution (**Figure 6**). L'ajout de bromure de tetrabutylammonium (TBABr) dans le THF (solvant et phase mobile) entraînait une réduction très significative de ce phénomène. L'étude a montré que l'élution anormale était liée à l'adsorption de « nanoagrégats » ($R_g \approx 125$ nm) sur les colonnes, leur élution retardée étant responsable de l'augmentation artificielle des masses molaires aux temps d'élution élevés (**Figure 7**). Ces entités sont apparemment très compactes et leur structure probablement plus proche d'une sphère (nanomicelles ?) que d'une pelote statistique.

Chandy Kim s'est également intéressé au degré de ramification du caoutchouc naturel [21] [P23]. De part la présence de nanoagrégats éluant avec les chaînes moyennes et courtes, la SEC-MALS n'a permis de caractériser le taux de ramifications que sur les longues chaînes ($1000 < M_w < 9000$ kg/mol). Même pour cette dernière population, il est difficile d'affirmer qu'aucun nano-agrégat ne perturbe l'analyse par une diminution artificielle du facteur de contraction (g , Eq. 2). Malgré cette éventualité, l'étude a montré que le caoutchouc naturel ne renfermait que très peu, ou pas du tout, de ramifications sur les longues chaînes ($0 < m_4 < 0.6$ pour, $1000 < M_w < 9000$ kg/mol)

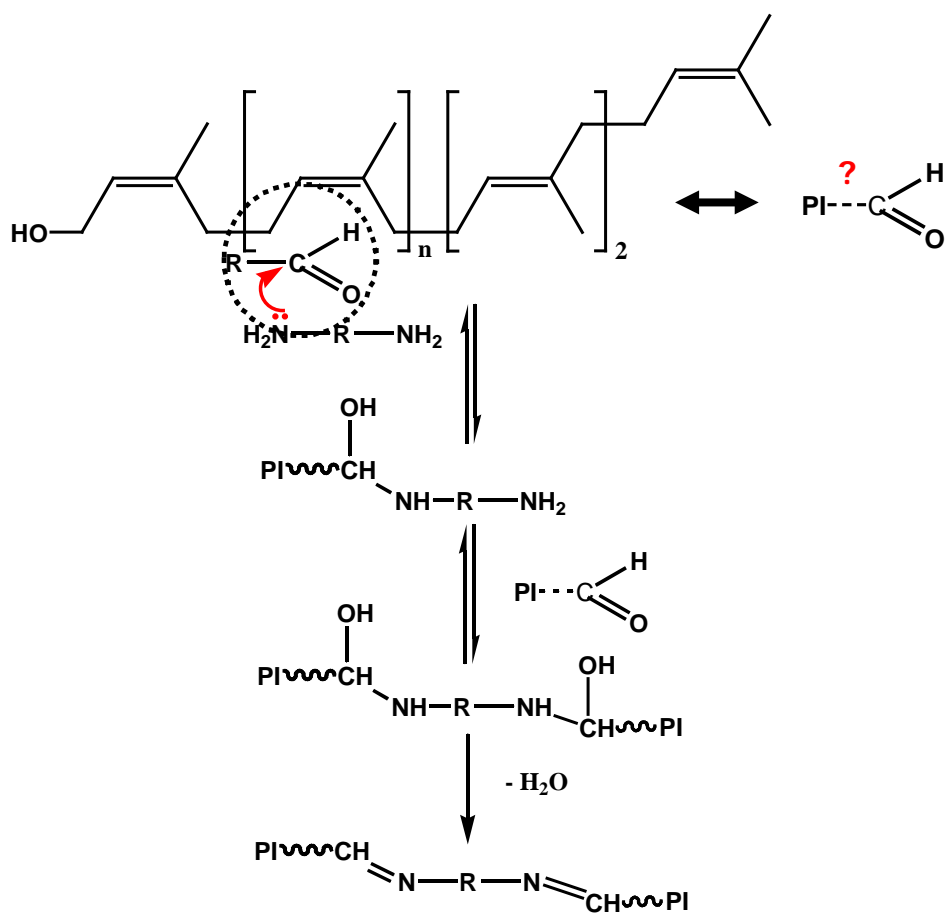


Figure 8 : Mécanisme proposé par Seckhar [26] pour expliquer le durcissement au stockage du caoutchouc naturel et la formation de réticulations donnant du gel supposé irréversible.

[21] [P23]. De telles valeurs sont très largement inférieures à celles publiées dans la littérature (**Tableau 1**). Cette différence provient probablement de la co-précipitation de tout ou partie des nanoagrégats avec les chaînes de polyisoprène lors du fractionnement par précipitation, technique utilisée dans les études précédentes [17] [5] [18]. Ceci expliquerait la présence d'un pic relatif à des chaînes courtes dans les deux premières fractions obtenues par Tangpakdee et al. [22] après traitement au méthanolate de sodium.

$$g = \frac{R_{g,b}^2}{R_{g,l}^2} \quad \text{Eq. 2}$$

2.3.3 Le gel

La phase gel a fait l'objet de très nombreux travaux tant du point de vue quantitatif que qualitatif (origines, structures, influences sur les propriétés du matériau, etc.) (Partie 1.3 dans [23] [O3] [24] [14]). Je ne vais pas présenter une synthèse exhaustive de la littérature, mais revenir sur les points qui me paraissent les plus importants en relation avec mes perspectives de recherche.

L'étude du gel est loin d'être simple étant donné les multiples interactions physiques et chimiques qui peuvent contribuer au maintien de la structure moléculaire associative. De nombreux travaux relatifs au gel ont été réalisés lors de l'étude du « durcissement au stockage »¹³ [24]. Le durcissement au stockage est un phénomène qui amplifie la formation de gel dans le caoutchouc naturel et, est absent pour le caoutchouc de Guayule [25]. Le sulfate d'hydroxylamine (SHA), ou le dimédone¹⁴, inhibent le durcissement au stockage et l'ajout de di-amines entraîne une réticulation irréversible du caoutchouc naturel [26] (**Figure 8**). Ces observations ont conduits Sekhar [26] à incriminer la présence d'aldéhydes sur la chaîne de polyisoprène (**Figure 8**), peut être sous forme de produits de décomposition d'acides gras insaturés oxydés d'après Eng et al. [27]. Ces aldéhydes réagiraient avec des composés di-amines du latex, certains peptides d'après certains auteurs, pour générer du gel.

¹³ Le durcissement au stockage, phénomène absent pour les élastomères synthétiques, amplifie la formation de gel dans le caoutchouc naturel. C'est un phénomène lent, plusieurs mois sont nécessaires pour atteindre un équilibre, qui s'exprime d'autant plus vite que l'humidité relative est faible.

¹⁴ A noter que la dimédone, réactif spécifique des aldéhydes, est moins efficace que l'hydroxylamine pour inhiber le durcissement au stockage, il en faut cinq fois plus.

Gregory et Tan [28] ont montré que les composés non-isoprène impliqués dans le durcissement au stockage se trouvaient dans le sérum C et le sérum des lutoïdes. Ils ont incriminés les acides aminés qui réagiraient avec les aldéhydes (**Figure 8**). Toutefois, pour qu'une telle réaction se produise, le pH doit être à priori neutre-basique. Un tel mécanisme est donc acceptable dans du latex stabilisé à l'ammoniaque, à la limite pour des grades de caoutchouc naturel fabriqués à partir de coagulum de tasse dans lesquels le pH remonte au cours de la maturation [29]. Par contre, un tel mécanisme apparaît moins probable pour des grades de caoutchouc naturel préparés par coagulation contrôlée (pH \approx 5), qui durcissent également au stockage, à moins que l'acide s'évapore au cours du temps.

Grechanovskii et al. [30], avaient montré que l'ajout d'une solution alcoolique de base ou d'acide dans une solution de caoutchouc naturel dans l'hexane détruisait tout le macrogel. Ils avaient attribué l'élimination du gel à l'hydrolyse des liaisons entre les chaînes de polyisoprène et les protéines. Ils ont également envisagé que des composés minéraux participaient aux liaisons à l'origine du gel. Othman et al. [31], afin d'expliquer la réversibilité du durcissement au stockage, ont proposé des liaisons de coordination entre des ions métalliques bivalents (Mg^{2+} , ...) et les groupements issus de la condensation d'un aldéhyde et d'un acide aminé. En conditions anhydres, l'eau qui solvate les ions métalliques s'évaporerait et ces derniers formeraient des liaisons de coordination avec les acides carboxyliques résiduels des acides aminés. Mais des études réalisées par Gan et Ting [32] montrent que l'ajout de Mg^{2+} , ou de Ca^{2+} (0,04 M), en phase latex, entraîne une diminution importante (75%) du durcissement au stockage. Cette action augmente avec le pH, l'optimum étant à pH 7-8 et, dépend du contre-anion. Par contre, l'addition d'ions monovalents (Na^+ , ...) n'a aucun effet sur le durcissement au stockage.

L'inhibition du durcissement au stockage par les ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} est accompagnée d'une diminution du taux d'azote dans le caoutchouc. Ce taux d'azote n'évolue pas lors de l'ajout de Na^+ .

Tarachiwin et al. [33] ont montré qu'en traitant du « latex des champs » frais, ou du latex centrifugé frais avec du sulfate d'ammonium, le taux de macrogel diminuait fortement (6% à 2% !), ainsi que la teneur en Mg^{2+} dans le caoutchouc. Par contre le sulfate d'ammonium n'a aucun effet sur des latex stockés depuis longtemps renfermant 50% de gel. Ils en conclurent que les ions ammonium remplaçaient le Mg^{2+} responsable en partie du gel. Dans le cas d'un latex mûré d'autres phénomènes majoritaires seraient responsables du durcissement au stockage.

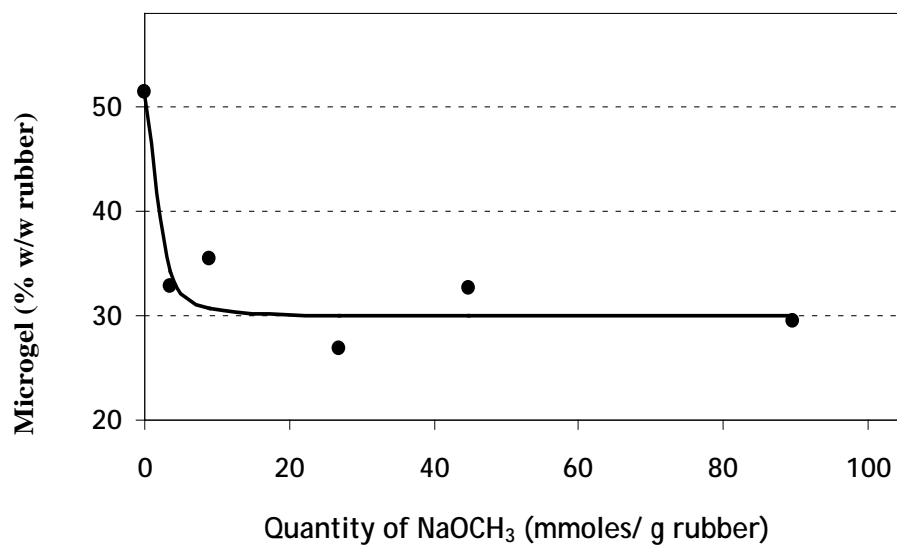


Figure 9 : Evolution de la quantité de microgel avec la concentration en méthanolate de sodium au cours de la méthanolyse du caoutchouc naturel (grade TSR 10, clone GT 1).

Tanaka et son équipe montrèrent que le caoutchouc naturel déprotéiné renfermait toujours du macrogel (2 à 3% !, initialement 30-40% de gel) [14]. Il fallait le traiter par du méthanolate de sodium (méthanolyse baso-catalysée), ou une solution de potasse alcoolique, pour éliminer la totalité du macrogel de façon concomitante avec la disparition des pics RMN relatifs à des groupements esters [14]. Ils proposèrent ainsi la présence d'un phospholipide sur le groupement α de la chaîne de polyisoprène. Ces phospholipides participeraient aux interactions responsables de la formation du gel dans le caoutchouc naturel. Toutefois, tous ces travaux [30] [14] [34] n'ont pris en compte que le macrogel sans tenir compte du microgel. La proportion de macrogel est déterminée par gravimétrie, après centrifugation. Pour le microgel, sa quantité peut être mesurée par filtration, mais cette méthode assez fastidieuse est avantageusement remplacée par la SEC [35] [01]. Nous avons montré que la quantité de microgel était loin d'être négligeable par rapport à celle de macrogel, et que ces deux quantités sont souvent négativement corrélées [36] [P13]. Avec mes collègues Camerounais Frederick Ngolemssango et Eugène Ehabé, nous avons également mis en évidence qu'au cours du durcissement au stockage accéléré, le microgel se transformait en macrogel, sans changement significatif de la distribution des masses molaires [37] [P11]. Lors de la thèse d'Eugène Ehabé, la prise en compte du microgel a également permis de montrer que la méthanolyse d'un caoutchouc non déprotéiné permettait bien d'éliminer tout le macrogel comme spécifié par Tanaka et al. [14]. Mais, environ 30 % de microgel persistaient en solution et étaient éliminés par filtration (**Figure 9**, [38] [P25]), les protéines étant probablement à l'origine de ce microgel persistant. Ce résultat a mis en évidence qu'il était important, travaillant sur des problématiques liées au gel dans le caoutchouc naturel, de déterminer à la fois le taux de macrogel (centrifugation) et de microgel (SEC ou SEC-MALS). Nous sommes les seuls à avoir adopté cette approche à ce jour.

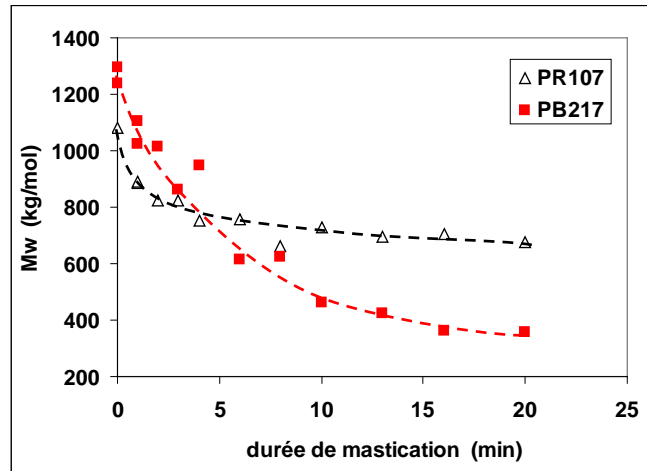


Figure 10 : Evolution de la M_w au cours de la mastication pour des échantillons de TSR3CV de viscosité Mooney (V_R) différentes (△) PR107, $V_R=62$ uM, (■) PB217, $V_R=78$ uM.

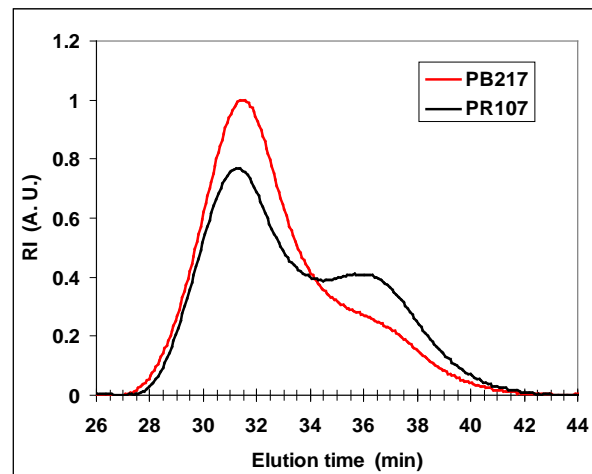


Figure 11 : Distribution des masses molaires pour des échantillons de TSR3CV.

2.4 Evolution de la mésostructure au cours du procédé de mastication

Les principales étapes pour transformer du caoutchouc naturel en produits finis sont la mastication, le mélangeage, la mise en forme et la vulcanisation. Le caoutchouc naturel, contrairement aux élastomères synthétiques, présente une mauvaise « usinabilité », et cela à cause de sa viscosité (Mooney ou limite) très élevée. A l'échelle industrielle, il subit donc une opération de réduction de viscosité, dite « mastication », au moyen d'un mélangeur interne ou un mélangeur à cylindres. Au cours de la mastication, le caoutchouc naturel est donc malaxé seul sans aucun ingrédient. Les différents ingrédients sont ensuite ajoutés, notamment le noir de carbone, il s'agit alors de l'étape de mélangeage. Dans le mélangeur interne, la structure du caoutchouc naturel va évoluer. Par un processus mécano-chimique (cisaillement-oxydation), les chaînes de polyisoprènes subissent des scissions au cours de la mastication et du mélangeage, la quantité de macrogel diminue et celle de microgel augmente [39] [40] [P15]. Une partie de la thèse d'Eugène Ehabé fût consacrée à cette problématique. Il a montré notamment que pour les échantillons de grade « TSR5CV »¹⁵, la dégradation de l'échantillon sera plus prononcée pour une viscosité Mooney (V_R) élevée (**Figure 10**). Toutefois, cette dégradation s'arrête au bout d'un temps variable, propre à chaque échantillon, qui semble dépendre de la population de chaînes courtes initialement présentes. L'échantillon du clone PB 217, qui renferme le moins de chaînes courtes (**Figure 11**, p. 33), se dégrade le plus (**Figure 10**). Ce résultats est très intéressant car il montre que des TSR5CV issus des clones à distribution quasi-unimodale pourraient constituer un nouveau produit de niche. En effet, les industriels, pour certaines applications, doivent préparer des mélanges de très faible viscosité Mooney à partir du type commercial « TSR5CV60 ». Le TSR5CV60 est un caoutchouc spécifié techniquement (Technically Specified Rubber) à viscosité constante (CV, constant viscosity).

L'utilisation de TSR5CV60, dont la viscosité Mooney est difficile à baisser au-delà d'une certaine valeur [40] [P15], implique des temps important de mastication et l'ajout de quantité importante d'agents plastifiant et/ou oxydant (« peptisant » dans le jargon

¹⁵Du sulfate d'hydroxylamine (SHA) est ajouté au latex avant le procédé d'usinage afin de bloquer le durcissement au stockage, propre au caoutchouc naturel. La viscosité Mooney pour ce type de caoutchouc doit être de 60 ± 5 . Seuls les clones dont la DMM_0 est bimodale (variété de type PR107, **Figure 11**) permettent d'obtenir ce grade de caoutchouc « TSR5CV60 ». Les clones, tel le PB217, dont la DMM_0 est quasi-unimodale (variété de type PB217, **Figure 11**) donne des échantillons dont la viscosité Mooney est de l'ordre de 75-85, on parlerait de « TSR5CV80 », si ce grade existait sur le marché.

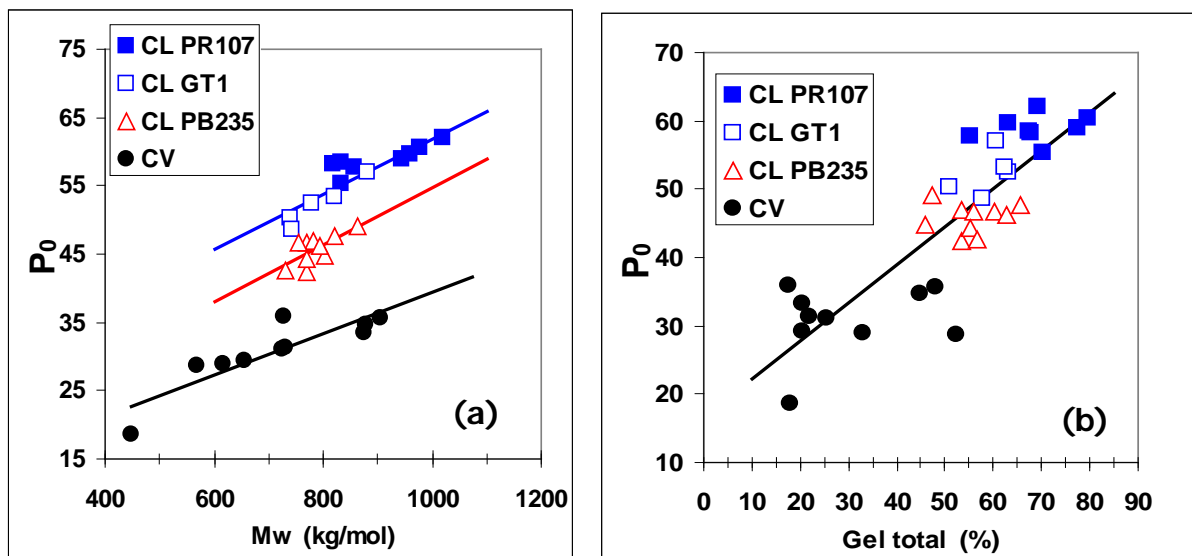


Figure 12 : Relation entre la plasticité Wallace (P_0) et (a) la M_w et (b) le gel total pour des échantillons de coagulums de tasse (CL, clones PR107, GT1 et PB235) et des TSR3CV industriels (CV).

des technologues du caoutchouc). Ils pourraient être avantageusement remplacés par des TSR5CV80 afin de réaliser des économies d'énergie et de produits chimiques (plastifiants/peptisants).

2.5 Relation entre la mésostructure et les propriétés rhéologiques du caoutchouc naturel

La partie la plus appliquée de mes recherches, la prévision de la « processabilité » (processability) ou du comportement à la mise en œuvre du caoutchouc naturel, est abordée succinctement dans ce paragraphe. La principale finalité de ma problématique de recherche concerne l'identification de nouveaux indicateurs de qualité, plus pertinents que la plasticité Wallace (P_0)¹⁶ ou la viscosité Mooney (V_R)¹⁷, pour mieux contrôler la variabilité du caoutchouc naturel. Ces indicateurs normalisés sont considérés comme nécessaires mais pas suffisants. La P_0 , ou la V_R , mesures rhéologiques, permettent en théorie d'apprécier les propriétés d'écoulement du caoutchouc naturel. Il fallait donc pouvoir répondre à la question : Pourquoi la plasticité Wallace et la viscosité Mooney ne permettent-elles pas de qualifier de façon pertinente le caoutchouc naturel brut ? L'hypothèse de travail, que j'ai essayé de valider, a été : **La P_0 et la V_R pouvaient donner une « isoréponse » rhéologique pour des mésostructures différentes.** Des échantillons de mésostructures différentes, identifiés par leur P_0 comme identiques (même macrostructure), auront des comportements différents au cours de la mise en œuvre (mélangeage, extrusion).

Une première étape exploratoire a été focalisée sur les relations entre la plasticité Wallace et la mésostructure du caoutchouc naturel. Cette première étude sur une grande population d'échantillons de diverses origines (clone, procédé d'usinage, pays, etc.) a permis de montrer que la plasticité Wallace donnait une réponse composite reliée à la fois à la M_w (**Figure 12**) et, de façon moins nette, à la quantité de gel dans le caoutchouc naturel **[41] [P7]**. La relation entre la P_0 et la M_w était fortement influencée par la distribution des masses molaires native (DMM_0) du caoutchouc naturel. Le caoutchouc naturel des clones PR107 et GT1 présente un DMM_0 bimodale et celui issu du clone PB235 une DMM_0 quasi-unimodale (**Figure 11**).

¹⁶ Le principe de cette mesure est décrit dans l'article [P7] : F. Bonfils, A. Flori et J. Sainte Beuve ; 1999, Relation between Wallace plasticity and M_w for natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 13, 3078.

¹⁷ Le principe de cette mesure est décrit dans l'article [P12] : E Ehabé, F. Bonfils, C Aymard, AK Akinlabi, J Sainte Beuve ; 2005, Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber, *Polymer testing*, 24, 620-627.

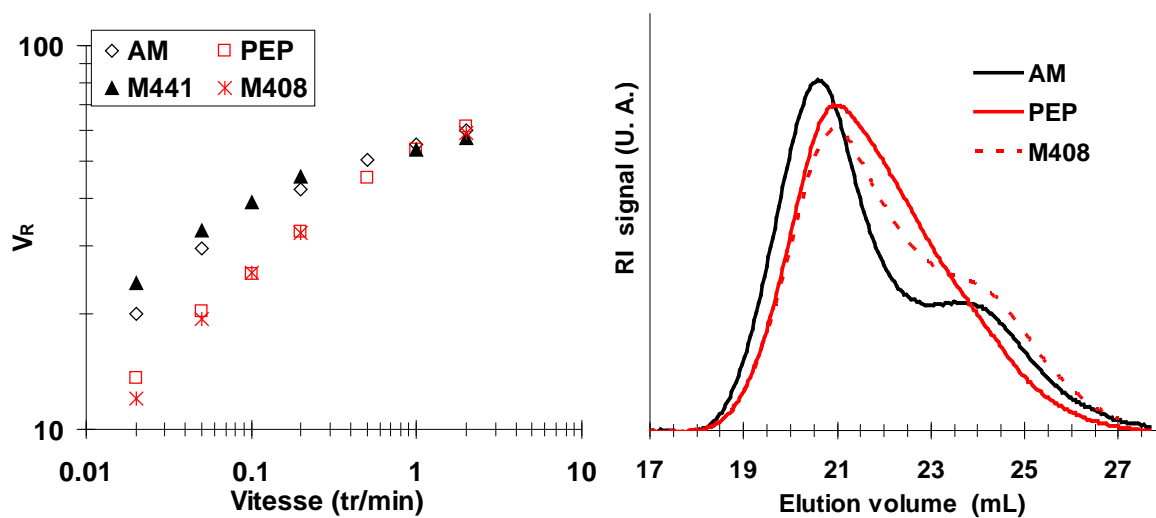


Figure 13 : (a) Viscosité Mooney (V_R) en fonction de la vitesse du rotor pour des échantillons de TSR5CV60 et (b) Analyse par SEC-MALS des mêmes échantillons.

AM : clone PR107, PEP : clone PB217 peptisé, tous deux sont des échantillons expérimentaux préparés dans des conditions contrôlées

M441 et M408 : échantillons industriels, ils ont été envoyés au laboratoire par un distributeur de caoutchouc (« trader ») pour leur contrôle.

Dans un deuxième temps, une approche plus phénoménologique que théorique, a consisté à identifier des paramètres rhéologiques propres à la M_w et d'autres liés uniquement au gel. L'outil que nous avons privilégié était le viscosimètre Mooney, offrant beaucoup plus d'opportunités qu'un plastomètre Wallace et étant également présent dans pratiquement tous les laboratoires des utilisateurs et producteurs de caoutchouc naturel. Le viscosimètre Mooney, considéré plus comme un appareil de test de performance qu'un outil de caractérisation fondamental, offre l'avantage de pouvoir analyser des échantillons sans mise en forme préalable.

Nous avons développé une approche basée sur des échantillons modèles de caoutchouc naturel, les plus simples possibles (échantillons monoclonaux), en se basant sur notre connaissance de la structure macromoléculaire native du caoutchouc naturel [16] [P27]. La première étude menée dans le cadre de la thèse d'Eugène Ehabé, a consisté à exploiter la relaxation Mooney [42] [P12]. Il a montré que le temps de relaxation était très bien corrélé à la quantité de gel total (macrogel + microgel) mais peu corrélé au seul macrogel. Ce résultat mettait en évidence une nouvelle fois la nécessité de ne pas se contenter de la détermination du seul macrogel, comme l'ont fait de nombreuses équipes étudiant le gel dans le caoutchouc naturel.

Par la suite, dans le cadre de la thèse de Chandy Kim, nous nous sommes intéressés principalement au caoutchouc naturel de grade TSR5CV60. On s'affranchissait ainsi, autant que possible, des évolutions possibles de la structure liées au durcissement au stockage et ainsi du taux de gel quasi-constant d'un point de vue quantitatif.

Cette approche a permis de montrer que la viscosité Mooney à 2 tr/min, vitesse normalisée (ISO289) n'était pas assez pertinente pour la caractérisation du caoutchouc naturel car dépendante essentiellement des chaînes courtes de polyisoprène (corrélation avec M_n) [P22]. Cette mesure à 2 tr/min est peu influencée par les chaînes longues (pas de corrélation avec M_w). La viscosité Mooney devenait plus pertinente pour la caractérisation des TSR5CV60 en diminuant la vitesse du rotor (0,05 tr/min) et permettait de discriminer des échantillons modèles de mésostructures différentes mais non discriminés à 2 tr/min (Figure 13) [P22].

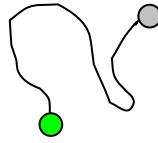
Chapitre 3 : Mes perspectives de recherche

*(Dans le champ de l'observation,) le hasard ne favorise
que les esprits préparés ...*

Louis Pasteur



Structure A



Structure B



Structure C

Figure 14 : Représentation schématique des différentes structures supposées des chaînes de polyisoprène dans le caoutchouc naturel (● et ● symbolisent des sites réactifs intervenant dans la structuration des nanoagrégats et du gel).

3.1 Introduction

Certaines questions restent en suspens concernant la mésostructure du caoutchouc naturel. Les principales questions de recherche identifiées, sur lesquelles je souhaite me focaliser dans les prochaines années, sont :

- Quelle est la structure et la composition des nanoagrégats ?
- Quels sont les mécanismes à l'origine de la formation du gel ?
- Quel est le mécanisme à l'origine du durcissement au stockage du caoutchouc naturel ?
- Quelle est l'influence des micro-organismes sur la mésostructure ?
- Quel est l'impact des interactions (physiques et chimiques) à l'origine du gel et/ou de la taille des agrégats sur les propriétés rhéologiques ?

3.2 Structure et composition des nanoagrégats ?

Les nanoagrégats mis en évidence lors de l'étude du caoutchouc naturel par SEC-MALS nous semble un point clé dans sa structure. La partie soluble du caoutchouc naturel est constituée de chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène) quasi-linéaires très probablement à bouts de chaînes non réactifs (structure A, **Figure 14**) et de nanoagrégats très compacts. L'hypothèse la plus probable repose sur une structure de type « core-shell » avec un cœur (core) de nature protéique et une coque (shell) de polyisoprène. Ceci expliquerait pourquoi ces entités apparaissent plus compactes qu'une pelote statistique. On peut donc supposer que le caoutchouc naturel soit constitué de plusieurs types de polyisoprène (**Figure 14**).

3.3 Mécanisme(s) de formation du gel ?

Bien entendu, une partie des résultats de la partie précédente apporteront des informations à la compréhension du(des) mécanisme(s) à l'origine du gel. Ici nous allons plus nous intéresser aux aspects mécanistiques : quels sont les composés biochimiques et leurs réactions/interactions conduisant à la formation du gel.

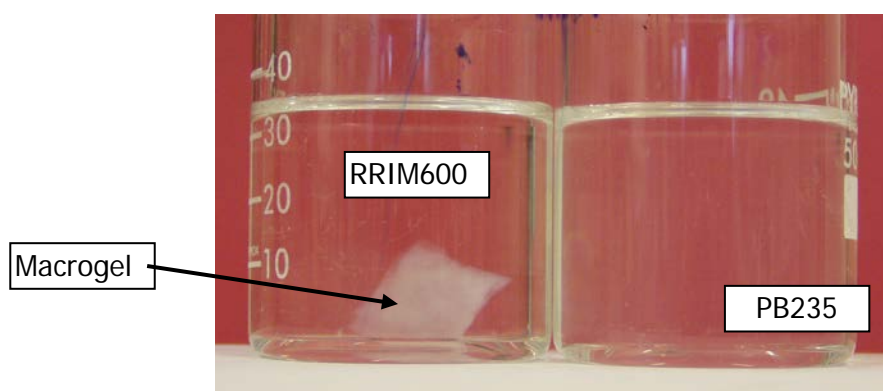


Figure 15 : Solutions de caoutchouc naturel dans le THF après durcissement au stockage accéléré (RSS fabriquées à partir des clones RRIM600 et PB235).

3.4 Mécanisme à l'origine du durcissement au stockage du caoutchouc naturel ?

Réduire le durcissement au stockage du caoutchouc naturel est un challenge important aujourd'hui dans une optique de développement durable moins énergivore. Il existe un moyen : traiter le latex avec du sulfate d'hydroxylamine ; mais ce produit pose certains problèmes par sa relative toxicité.

L'identification des mécanismes impliqués dans le durcissement au stockage devrait permettre de cibler d'autres traitements ou d'envisager d'orienter la sélection de l'hévéa vers des clones produisant du caoutchouc naturel durcissant moins. Bien évidemment les études décrites dans les parties précédentes permettront également d'éclaircir le(s) mécanisme(s) à l'origine du durcissement au stockage du caoutchouc naturel.

De façon plus spécifique à cette problématique du durcissement au stockage on s'intéressera à l'influence clonale. On peut penser que les clones donnant un caoutchouc naturel dont la distribution des masses molaires native (DMM_0) est quasi-unimodale sont moins sensibles au durcissement au stockage. En effet, les études débutées dans ce cadre en 2008, avec mes collègues Suwaluck Winsuthorn (Université de Prince of Songkla, Thaïlande) et Laurent Vaysse, ont montré que le clone PB235 présentait une évolution de structure très différente d'un clone tel que le RRIM600 (DMM_0 bimodale). Après un durcissement au stockage accéléré, bien que le taux de gel total (G_T) pour le clone PB235 ne soit que de 50% par rapport au clone RRIM600 ($G_T = 75\%$) ; les structures des deux gels sont très différentes. Pour le RRIM600, le gel est en majorité du macrogel bien visible à l'œil nu (**Figure 15**) alors que pour le PB235 on n'observe pas de macrogel. Pour le clone PB235 le gel est donc essentiellement constitué de microgel (pas de percolation, au sens de la théorie de De Gennes) : un seul bout réactif sur les chaînes de polyisoprène ? Moins de bouts réactifs ?

Les évolutions des distributions de masses molaires (DMM) sont également très différentes pour les deux clones (**Figure 16**). Après durcissement au stockage accéléré, la DMM pour le clone PB235 ne change pratiquement pas contrairement à celle du RRIM600 qui passe d'une distribution bimodale à quasi-unimodale, perdant à la fois une partie des longues chaînes et des courtes.

Il nous semble important de poursuivre ces études génotypiques afin de mieux identifier les mécanismes à l'origine du durcissement au stockage et les différences clonales qui pourraient être exploitées soit via une sélection classique ou par transformation génétique. Il serait également intéressant de confirmer si ce durcissement au stockage est réversible ou pas, la littérature est assez contradictoire sur ce point.

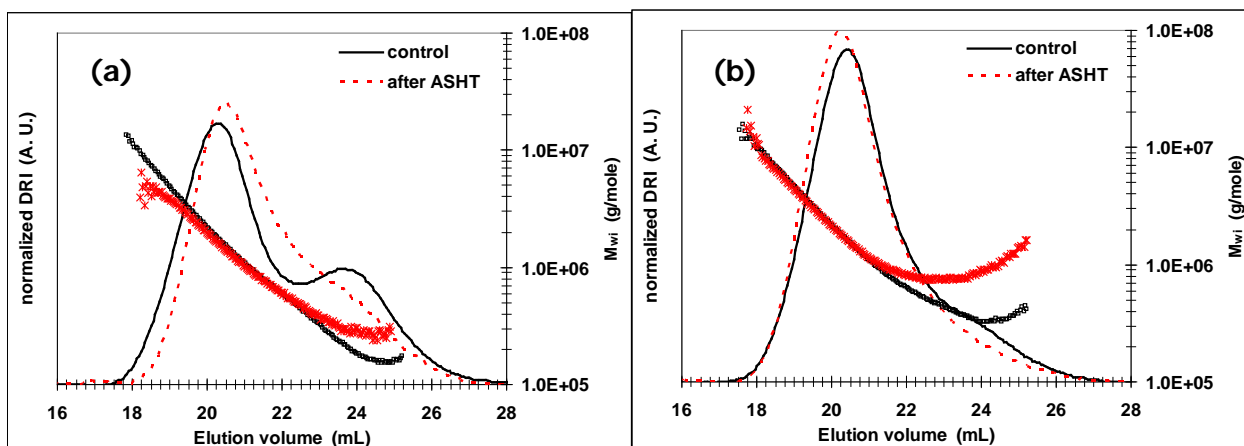


Figure 16 : Evolution des distributions de masses molaires après durcissement au stockage accéléré (ASHT¹⁸) pour des RSS des clones (a) RRIM600 et (b) PB235.

3.5 Influence des micro-organismes sur la mésostructure ?

Il n'est pas possible d'affirmer que la structuration du gel ne soit liée qu'à des mécanismes et composés endogènes. Il ne faut pas négliger cet aspect sachant que les bactéries se développent abondamment dans le latex et les coagulum de tasse. Nous avons vu que les bactéries renferment sur la face externe de leur membrane de nombreux glycolipides. Ces aspects seront bien entendu approfondis avec mes collègues Eric Dubreucq et Laurent Vaysse.

¹⁸ Le test ASHT, ou Accelerated Storage Hardening Test, est un test normalisé. Une pastille de caoutchouc naturel est placée dans un dessiccateur renfermant du P₂O₅ (60°C - 24 heures). L'augmentation de la plasticité Wallace (ΔP), après et avant stockage sur P₂O₅, donne l'aptitude de l'échantillon à durcir au cours du stockage.

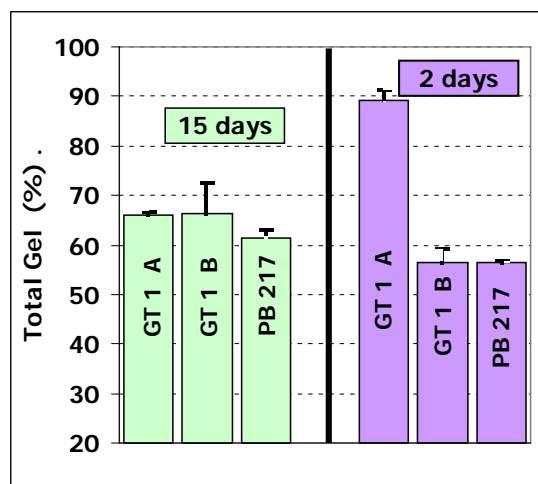


Figure 17 : Effet du temps de dissolution dans le cyclohexane (2 ou 15 jours) sur la quantité totale de gel (macrogel + microgel).

Tableau 2 : Effets de l'ajout de bromure de tétrabutylammonium (TBABr) dans le THF sur les paramètres de la mésostructure d'un échantillon de caoutchouc naturel (1SAP21).

Traitement	Concentration ^(a)		Taux de gel (%) ^(b)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_z (kg/mol)
	(mg/L)	(mM)				
Témoin			54 (4) ^A	810 (80)	1 280 (70)	2 170 (40)
TBABr	35	0,077	41 (4) ^C	820 (40)	1 300 (40)	2 170 (20)
TBABr	140	0,62	30 (4) ^D	760 (70)	1 230 (80)	2 090 (110)

3.6 Impact des interactions à l'origine du gel sur les propriétés rhéologiques ?

Nous nous sommes toujours focalisés sur le fait qu'il fallait solubiliser le maximum de l'échantillon de caoutchouc naturel pour avoir une image la plus proche possible de la structure macromoléculaire de l'échantillon analysé. Il est très probable qu'en déterminant la quantité totale de gel après 15 jours de mise en solution d'un morceau de caoutchouc naturel, on ne prend pas en compte des différences essentielles entre échantillons de caoutchouc naturel, notamment :

- la part de gel physique et de gel chimique,
- la force des interactions à l'origine du gel,
- la taille moyenne et la distribution des tailles des agrégats.

En effet, des échantillons de caoutchouc naturel renfermant la même quantité de gel après 15 jours de mise en solution dans le cyclohexane présentent des taux de gel très différents après deux jours de mise en solution (**Figure 17**). En ajoutant un tensio-actif (bromure de tétrabutylammonium) dans le THF, nous avons constaté, dans le cadre de la thèse de Chandy Kim, que l'on pouvait réduire de moitié la quantité de gel total (macrogel + microgel) de 54% (témoin) à 26% sans modifier les masses molaires et leur distribution (**Tableau 2**).

3.7 Perspectives plus générales à moyen terme

Afin de conclure sur ces perspectives, je ne reviendrai pas sur la mésostructure du caoutchouc naturel, objet principal de mes recherches, mais insisterai plus sur des orientations plus générales qui me semblent importantes. Comment capitaliser autour d'une équipe « polyisoprène », assez unique au niveau national et international, dans un contexte d'intérêt croissant pour les biopolymères et de la nécessité d'exploiter au mieux la planète (développement durable, environnement, ...) ? Cette réflexion, pas simple, est le fruit de discussions multiples avec mes collègues Jérôme Sainte Beuve et Laurent Vaysse, Stéphane Guilbert, Eric Dubreucq et bien d'autres ...

Nos activités étaient essentiellement focalisées sur le caoutchouc sec et nous avons peu travaillé sur la connaissance intrinsèque du latex. Du latex au caoutchouc sec, ou ... du lait au fromage, ces problématiques qui se trouvent dans un même axe de recherche de l'UMR, doivent avoir, bien entendu, certaines approches relativement

communes. Nous avons privilégié le caoutchouc sec au détriment d'une meilleure connaissance de la suspension colloïdale. Un premier pas a été réalisé vers cet objectif par l'étude des lipides dans le latex, une des activités de Laurent Vaysse. Mais beaucoup reste à faire tant au niveau chimique : composition des autres constituants biochimiques du latex (protéines, sucres, etc.), qu'au niveau physicochimique : agencement des différents composés biochimiques sur la membrane des particules de caoutchouc et leur rôle dans les propriétés du latex (stabilité, gel, etc.). La présence de Sylvie Marchessaux et l'arrivée de Christian Sanchez au sein de l'UMR constituent une excellente opportunité pour travailler sur ce sujet. Je pense qu'avec le besoin d'appui dans le domaine de la rhéologie, c'est très certainement en renforçant nos activités cognitives du latex d'hévéa que nous avancerons dans la connaissance de la structure et donc des propriétés du caoutchouc naturel, et que nous pourrions répondre à un des grands enjeux futurs de la filière « élastomères » : quels caoutchouc(s) naturel(s) pour un développement durable de la planète (moins de rebuts, moins énergivore).

La deuxième grande thématique qui me paraît importante dans ce contexte environnement-développement durable-fin du pétrole, au-delà du caoutchouc naturel d'hévéa, concerne la nécessité d'exploiter au mieux la biodiversité des plantes à latex pour la production de polyisoprènes, mais également d'autres composés (lipides, etc.). L'originalité de nos recherches réside dans la prise en compte du rôle capital du génotype (clone) sur la qualité du caoutchouc naturel. Nous avons ainsi montré une grande variabilité de la qualité du caoutchouc naturel liée à ce facteur, insuffisamment exploité à mon avis. On ne sait que peu de choses sur les relations gène-qualité du caoutchouc naturel. Une étude et des discussions ont débuté à ce sujet avec notamment nos collègues André Clément-Demange et Pascal Montoro (UMR DAP) sur les aspects hévéa ; avec Jacques David (UMR DIAPC) et Eric Dubreucq sur la biodiversité des Euphorbes méditerranéennes. Nous participons également à des études sur le Guayule et le pissenlit russe avec mon collègue Serge Palu (UMR GPEB) dans le cadre du projet européen PEARLS. Nous pourrions également apporter nos compétences sur la structure des polyisoprènes au projet porté par Eric Dubreucq relatif à la production de polyisoprènes par des micro-organismes. Il serait également intéressant de discuter sur les aspects de la biosynthèse avec l'équipe de Michel Rohmer. Les deux types de structures observées pour le caoutchouc naturel d'hévéa (chaîne de polyisoprène linéaire et nanogels) seraient elles dues à deux voies métaboliques différentes (Lynen et Rohmer) qui s'exprimeraient dans l'hévéa ? Ce type de structure existe-t-il dans d'autres Euphorbes ? Peut-on produire diverses structures par l'intermédiaire de micro-organismes ?

Références

1. Montes S, White JL. *Rubb Chem Technol*, 1982; 55: 1354-1369.
2. Fuller KNG, *Rheology of raw rubber*, in *Natural Rubber Science and Technology*, A. Roberts, Editor. 1988, Oxford University Press: Oxford. 141-176.
3. Campbell DS, Fuller KNG. *Rubb Chem Technol*, 1984; 57: 104.
4. Bhowmick AC, J ; Mc Arthur, A ; Mc Intyre, D. *Polymer*, 1986; 27: 1889-1894.
5. Fuller KNG, Fulton WS. *Polymer*, 1990; 31: 609-615.
6. Verdu J. Techniques de l'ingénieur: Traité analyse et caractérisation, 1999; P 3 760: 1-24.
7. Rottele A, Thurn-Albrecht T. *Macromolecules*, 2003; 36: p. 1257-1260.
8. Jouenne S, Gonzalez-Leon J, Ruzette A, Lodefier P, Tencé-Girault S, Leibler L. *Macromolecules*, 2007; 40: p. 2432-2442.
9. Aguilera J, Lillford P, *Structure-property relationships in foods*, in *Food Materials Science: principles and practice*, J. Aguilera and P. Lillford, Editors. 2008, Springer New York. 229-253.
10. Koenig JL, *Chemical Microstructure of Polymer Chains*. 1990, Malabar, FL: Robert E. Krieger Publ.
11. Sperling L, *Introduction to Physical Polymer Science, 4th Edition*. 2006, New York: John Wiley & Sons Inc.
12. Mirau P, Bovey F, Jelinski L, *Macromolecules, Structure*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, R. Meyers, Editor. 2004, Elsevier Science Ltd. p. 857-901.
13. Carrot C, Guillet J. Techniques de l'ingénieur: Traité plastiques et composites, 1999; AM 3 620: 1-18.
14. Tanaka Y. *Rubb Chem Technol*, 2001; 74: 355-375.
15. Subramaniam A. *Rubb Chem Technol*, 1972; 45(1): 346-358.
16. Bonfils F, Char C, Garnier Y, Sanago A, Sainte-Beuve J. *J Rubb Res*, 2000; 3(3): 164-168.
17. Angulo-Sanchez JL, Caballero-Mata P. *Rubb Chem Technol*, 1981; 54: 34-41.
18. Tangpakdee Sakdapipanich J, Kowitteerawut T, Suchiva K, Tanaka Y. *Rubb Chem Technol*, 1999; 72: 712-720.
19. Tarachiwin L, Sakdapipanich J, Ute K, Kitayama T, Tanaka Y. *Biomacromolecules*, 2005; 6: 1858-1863.
20. Kim C, Sainte Beuve J, Collet A, Guilbert S, Bonfils F. *J Chromato A*, 2008; 1213: 181-188.
21. Kim C, Sainte Beuve J, Guilbert S, Bonfils F. *Eur Polym J*, 2009, .
22. Tangpakdee J, Tanaka Y. *J Rubb Res*, 1998; 1(1): 14-21.
23. Vaysse L, Bonfils F, Thaler P, Sainte Beuve J, *Natural rubber*, in *Sustainable Solutions for Modern Economies*, R. Höfer, Editor. 2009.
24. Gan SN. *Journal of Membrane Science, Pure Applied Chemistry*, 1996; A33(12): 1939-1948.
25. Angulo-Sanchez JL, Jimenez-Valdez LL, Campos-Lopez E. *Journal of applied polymer science*, 1981; 26: 1511-1517.
26. Sekhar BC. *Rubber Chemistry and Technology*, 1962; 35: p. 889-895.
27. Eng A-H, Tangpakdee JS, Kawahara S, Tanaka Y. *J nat Rubb Res*, 1997; 12(1): p. 11 - 20.
28. Gregory MJ, Tan AS. in *International Rubber Conference*. 1975. Kuala Lumpur: Rubber Research Institute of Malaysia.

29. Intapun J, *Characterization of natural rubber cup coagula maturation conditions and consequences on dry rubber properties*, in *Ecole doctorale "Sciences des procédés et Sciences des aliments"*. 2009, SupAgro: Montpellier.
30. Grechanovskii VD, IP; Zaitsev, NB. *Inter Polym Sci Technol*, 1987; 14(1): 1-4.
31. Othman A, Hepburn C, Hasma H. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, 1993; 19(3): 185-194.
32. Gan SN, Ting KF. *Polymer*, 1993; 34(10): 2142 - 2147.
33. Tarachiwin L, Tanaka Y, Sakdapipanich J. *Rubber Chem. Technol.*, 2003; 76: p. 1185-1193.
34. Tarachiwin L, Tanaka Y, Sakdapipanich J. *Kauch Gummi Kunstst*, 2005; 58(3): 115-122.
35. Bonfils F, Char C, *Natural rubber : GPG/SEC analysis*, in *Encyclopedia of chromatography, 2nd Edition*, J. Cazes, Editor. 2005, Dekker, 1101-1104.
36. Bonfils F, Doumbia A, Char C, Sainte Beuve J. *J Appl Polym Sci*, 2005; 97: 903-909.
37. Ngolemasango F, Ehabe E, Aymard C, Sainte-Beuve J, Nkouonkam B, Bonfils F. *Polym Int*, 2003; 52: 1365-1369.
38. Ehabe EE, Collet A, Bonfils F. 2009, Soumise.
39. Allen PW, Bristow GM. *Rubb Chem Technol*, 1963; 36: 1024-1034.
40. Ehabe E, Bonfils F, Sainte Beuve J, Collet A, Schué F. *Polymer Engineering and Science*, 2006; 46(2): 222-227.
41. Bonfils F, Flori A, Sainte-Beuve J. *J Appl Polym Sci*, 1999; 74(13): 3078.
42. Ehabe E, Bonfils F, Aymard C, Akinlabi A, Sainte Beuve J. *Polymer testing*, 2005; 24: 620-627.

Annexe 1 : Liste détaillée des publications du candidat

L'écriture d'articles, scientifiques ou autres, doit être un acte important de la carrière d'un chercheur. C'est un processus à la fois de valorisation de la recherche, de communication et de traçabilité des données. Ces publications sont également un moyen d'évaluation du travail du chercheur.

NB1 : Les articles en bleu sont ceux joints au mémoire (vol. 2).

NB2 : Le nom sous-ligné est l'auteur qui a écrit l'article.

1. Journaux à facteur d'impact (25)

Thèse (1987-1990)

- [P1] F. Bonfils, C. Monginoul, J. M. Fabre, L. Giral, S. Mungro, R. Sagnes, F. Schué; **1989**, Synthèse de polystyrènes chlorométhylés renfermant des radicaux tétrathiafulvalényl-phénoxy-méthyles, *Makromol. Chem.* , 190, 2759-2771.
- [P2] A. N. Madi, C. Monginoul, F. Bonfils, F. Schué, R. Sagnes, L. Giral ; **1991**, Synthèse et caractérisation de polystyrènes siliciés. *Makromol. Chem.* , 192, 1467-1482.
- [P3] F. Bonfils, C. Monginoul, F. Schué, R. Sagnes, L. Giral ; **1992**, Influence du vieillissement d'une solution renfermant un polystyrène silicié, sur le pourcentage de coupure des liaisons O-Si sous irradiation UV et en couche mince. *Makromol. Chem.* , 193, 143-156.
- [P4] F. Bonfils, C. Monginoul, F. Schué, R. Sagnes, L. Giral; **1992**, Influence de la quantité d'un sel de sulfonium sur la coupure des liaisons O-Si et sur la solubilité d'un mélange renfermant le sel et le poly(p-triméthylsiloxystyrène) et irradié par des UV. *Die Angew. Makromol. Chem.* , 198, 123-133.
- [P5] F. Bonfils, C. Monginoul, F. Schué, F. Vinet, R. Sagnes, L. Giral; **1992**, Etude des propriétés micro-lithographiques d'une résine siliciée renfermant en mélange le poly(p-triméthylsiloxystyrène) et le sel $(C_6H_5)_3SAsF_6$, *Makromol. Chem.* , 193, 1289-1298.

Chercheur au Cirad (1992 - 2009)

- [P6] F. Bonfils, J. Sainte Beuve, J. C. Laigneau ; **1999**, Study of natural rubber oxidation kinetics in PRI oven, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 51 (1), 32.
- [P7] F. Bonfils, A. Flori et J. Sainte Beuve ; **1999**, "Relation between Wallace plasticity and Mw for natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 13, 3078.
- [P8] F. Bonfils, J. Sainte Beuve, S. Sylla, J. C. Laigneau ; **2001**, "DSC valuation of PRI of natural rubber", *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 13, 2354.
- [P9] E. Ehabé, F. Ngolmasango, F. Bonfils, J. Sainte Beuve, **2001**, Precision associated with determination of dirt content of natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 957-962.
- [P10] E. Ehabé, Y. Leroux, F. Ngolmasango, F. Bonfils, J. Nkeng, B. Nkouonkam, J. Sainte Beuve, S. Gobina, **2002**, Effect of Maturation on the Bulk Viscosity and Molecular Chain Length of Cuplump Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 703-708.
- [P11] Ngolmasango F, Ehabe E, C. Aymard, Sainte-Beuve J, Nkouonkam B, Bonfils F ; **2003**, role of short polyisoprene chains in storage hardening of natural rubber, *Polymer International*, 52, 1365-1369.
- [P12] E. Ehabé, F. Bonfils, C. Aymard, A. K. Akinlabi, J. Sainte Beuve ; **2005**, Modelling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber, *Polymer testing*, 24, 620-627.
- [P13] F. Bonfils, A. Doumbia, C. Char, J. Sainte Beuve ; **2005**, Evolution in Natural Rubber native structure and PRI from the first tapping of clonal trees, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 903-909.
- [P14] F. Bonfils, I. Cazaux, P. Hodge, C. Caze ; **2006**, Michael reactions carried out using a bench-top flow system, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 4, 493-497.

- [P15] [E. Ehabé](#), F Bonfils, J Sainte Beuve, A Collet, F Schué ; **2006**, High temperature mastication of raw natural rubber: changes in macrostructure and mesostructure, *Polymer Engineering and Science*, 46(2), 222-227.
- [P16] F Bonfils, [E. Ehabé](#), C Aymard, L Vaysse, J Sainte Beuve, **2007**, Enhanced solvent extraction of polar lipids associated with rubber particles from the Hevea brasiliensis, *Phytochemical analysis*, 18, 103-108.
- [P17] S Winsunthorn, [F. Bonfils](#), C Pochat-Bohatier, D Bouyer, A Deratani, C Dupuy, **2008**, Comparative study on the elasticity and permeability of vulcanized films made with skim and cream natural rubber latex, *Journal of Applied Polymer Science*, 108(2), 960-968.
- [P18] S Liengprayoon, F Bonfils, J Sainte Beuve, K Sriroth, E Dubreucq, [L. Vaysse](#), **2008**, Development of a new procedure for lipid extraction from Hevea brasiliensis natural rubber, *Eur J Lipid Sci Technol*, 110(6), 563-569.
- [P19] F Bonfils, C Char, [E. E. Ehabé](#); **2008**, Intrinsic Viscosity Characterization of Poly(cis-isoprene) in Hevea Natural Rubber, *International Journal of Polymeric Material*, 57, 1036-1044
- [P20] C Kim, MH Morel, J Sainte Beuve, A Collet, S Guilbert, [F. Bonfils](#), **2008**, SEC-MALS characterization of natural rubber: study of phenomena behind the abnormal elution profile, *J Chromato A*, 1213, 181-188.
- [P21] [E. E. Ehabé](#), G E Ngenk, A Collet, F Bonfils, **2009**, Relations between High-Temperature Mastication and Mooney Viscosity Relaxation in Natural Rubber, *J Appl Polym Sci*, 113, 2785-2790.
- [P22] C Kim, J Sainte Beuve, MH Morel, S Guilbert, [F. Bonfils](#), **2009**, Characterization of natural rubber model samples by variable speed Mooney viscometer: new criteria for predicting the processability? *Polymer Engineering and Science*, acceptée
- [P23] C Kim, J Sainte Beuve, S Guilbert, [F. Bonfils](#), **2009**, Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS), *European Polymer Journal*, 45, 2249-2259.
- [P24] [E. Ehabé](#), A Collet, F Bonfils; **2009**, New insight in the gel structure of NR measuring the microgel rate by size exclusion chromatography, soumise
- [P25] [C. Kim](#), A Deratani, F Bonfils; **2009**, Determination of the refractive index increment of natural and synthetic poly(cis-1,4-isoprene) solutions and its effect on structural parameters, *Journal of Chromatography and related Technologies*, acceptée

2. Autres journaux (7)

- [P26] [J. L. Jacob](#), J. C. Prévôt, J. Sainte Beuve, F. Bonfils; **1995**, La filière latex concentré : de la cellule laticifère au gant de chirurgien. *Plantation Recherche Développement*, 2, 31-40.
- [P27] [F. Bonfils](#), A Achi Koman, J Sainte Beuve, J. C. Laigneau; **1995**, "Analyse par CES : utilisation du cyclohexane". *Revue Générale des Caoutchoucs et Plastiques*, n°738, 74-76.
- [P28] [F. Bonfils](#), A Achi Koman, S Sylla, J Sainte Beuve, J. C. Laigneau ; **1995**, "SEC of natural rubber films prepared from fresh latex". *Journal of natural Rubber Research*, 10(3), 143-153.

[P29] F Bonfils, C Char, Y Garnier, A Sanogo, J. Sainte Beuve, **2000**, Inherent molar mass distribution of clones and properties of crumb natural rubber, *Journal of Rubber Research*, 3(3), 164-168.

[P30] Ehabe E E, Nkeng G E, Bonfils F ; **2006**, Mechanistic proposals for variations in the macrostructure of natural rubber. A review, *Recent Res. Devel. Bioener.* , 4, 81-107

[P31] S Rodphukdeekul, S Liengprayoon, V Santisopasri, K Sriroth, F Bonfils, E Dubreucq, L Vaysse; **2008**, Effect of Smoking on Lipids Content, Macromolecular Structure and Rheological Properties of Hevea brasiliensis Sheet Rubber, *Kasetsart Journal Natural Science*, 42(2), 306-314.

[P32] J. Intapun, J. Sainte-Beuve, F. Bonfils, V.Tanrattanakul, E. Dubreucq, L. Vaysse, **2009**, Characterization of natural rubber cup coagula maturation conditions and consequences on dry rubber properties, *Journal of Rubber Research*, *In Press*

3. Chapitres d'ouvrages (3)

[O1] F. Bonfils and C. Char; **2005**, "Natural rubber: GPG/SEC analysis", in: *Encyclopedia of chromatography*, 2nd Edition, Ed. J. Cazes, Dekker, 1101-1104.

[O2] J Sainte Beuve, L Vaysse, F Bonfils; **2006**, chap. 9 : Le caoutchouc naturel : maîtrise de la variabilité, dans *La chimie verte*, Ed. P Colonna, Tech & doc Lavoisier.

[O3] L Vaysse, F Bonfils, P Thaller, J Sainte Beuve, **2009**, *Natural rubber in Sustainable Solutions for Modern Economies*, Ed. Rainer Höfer, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, p. 335-363.

4. Communications congrès / posters (10)

La personne sous-lignée a présenté la communication orale.

Communications orales sans actes

Thèse (1987-1990)

[C1] F. Bonfils, C. Monginoul, F. Schué, R. Sagnes, L. Giral, F. Vinet; **1990**, "Préparation et étude de résines microlithographiques sensibles aux UV lointains et résistantes aux plasmas d'oxygène". *Congrès du GFP à Montpellier 3, 4 et 5 décembre 1990*.

Chercheur au Cirad (1992 - 2009)

[C2] A. Ekpini, J. Sainte Beuve, F. Bonfils, H. de Livonniere, B. Nkouonkam, **2001**, Changes in certain physico-chemical criteria of natural rubber depending on production conditions, *8th international seminar on elastomers*, 9-11 may 2001, Le Mans , France.

[C3] L Vaysse, F. Bonfils, J Sainte Beuve ; **2003**, A current challenge for rubber technology : find new criteria for the prediction of manufacturing behaviour of natural rubber, *IRRDB Conference, Bangkok* .

[C4] S. Cocard, B. Cantaloube, F Bonfils, J Sainte Beuve, **2005**, Caractérisation de la structure du NR avec des outils dynamiques, 40ème colloque annuel du GFR, Rhéologie et procédés de transformation: de l'écoulement à la structure et aux propriétés, 26 - 28 octobre 2005, Nice, p 93-97.

[C5] F Bonfils, A Collet, J Sainte Beuve, C Kim; **2006**, Hydroxylamine sulphate inhibits the vulcanization of natural rubber but not of synthetic polyisoprene, 16-18 may IRC, Lyon

[C6] J.Intapun, V.Tanrattanakul, E.Dubreucq, F.Bonfils, J.Sainte-Beuve, L.Vaysse ; **2007**, Maturation of natural rubber cup coagula: Characterization of industrial conditions, IRRDB 12-13 nov. 2007, Siem Reap, Cambodia.

[C7] C. Kim, F. Bonfils, J. Sainte-Beuve, Marie-Hélène Morel, S. Guilbert ; **2007**, Importance of the Homogenization Method for Natural Rubber Characterization by Variable Speed Mooney Viscometer, IRRDB 12-13 nov. 2007, Siem Reap, Cambodia.

[C8] S. Liengprayoon, E. Dubreucq, K. Sriroth , F. Bonfils, L. Vaysse ; **2007**, Lipid composition of Hevea brasiliensis latex and dry rubber: characterization and relation with some physical properties, IRRDB 12-13 nov. 2007, Siem Reap, Cambodia.

3.7.1 Posters

F. Bonfils, C. Char, J. Sainte Beuve, **1999**, "SEC : an aid for choosing hevea clones", ISPAC-12, 5-7 juin 1999, La Rochelle, France.

S Cocard, F Bonfils, J Sainte Beuve; **2006**, Influence of the clone and coagulum maturation time on the rheological behaviour of raw natural rubber, 16-18 may IRC, Lyon

Annexe 2 : Propriétés spécifiques du caoutchouc naturel

Le caoutchouc naturel possède des propriétés non égalées à ce jour par les caoutchoucs synthétiques qui le rendent irremplaçable pour la fabrication de nombreux articles, notamment les pneumatiques pour poids lourds. On estime à environ 65-70% la part du caoutchouc naturel consommé dans le monde (≈ 10 million de tonnes) pour les pneumatiques. Plus le pneumatique sera sollicité (voiture < camion < véhicule agricole), plus il renfermera de caoutchouc naturel.

Certaines des propriétés du caoutchouc naturel reposent sur sa capacité à cristalliser sous tension à des températures supérieures aux caoutchoucs synthétiques ($T > 60^{\circ}\text{C}$). Cette capacité à cristalliser sous tension est attribuée à sa structure chimique de configuration pratiquement à 100% cis. Cette propriété serait à l'origine de certains avantages incontestables du caoutchouc naturel par rapport aux caoutchoucs synthétiques :

- une faible propagation des entailles et donc un moindre risque à l'éclatement,
- une plus grande élasticité en mélanges peu ou pas chargés (gants, tétines, etc.),
- une meilleure tenue à cru (moindre fluage, effondrement, du mélange non vulcanisé).

Une autre de ses propriétés reconnue très intéressante est sa faible capacité à l'échauffement interne. Quand il est sollicité, il diffuse moins d'énergie sous forme de chaleur au sein du matériau.

Le caoutchouc naturel possède également un excellent collant « à cru » qui lui donne de très bonnes propriétés d'adhésivité.